

**Министерство Здравоохранения Республики Узбекистан
Министерство Высшего и специального образования
Республики Узбекистан**

**Алимходжаева Н.Т., Юлдашев Н.М., Акбарходжаева Х.Н.,
Таджиева Х.С.**

Медицинская химия

Ташкент - 2021

УДК 616.7-007.681

КБК 56.7

А 91

Алимходжаева Н.Т.,

Медицинская химия [Текст]: учебник Алимходжаева Н.Т. и др. Тошкент –

IJOD –PRINT 2021 - 580 – с.

Рецензенты:

1. Балтабаев У.А. Профессор кафедры медицинской и биологической химии ТашГСИ
2. Зиямутдинова З.К. Доцент кафедры медицинкой и биологической химии, медицинской биологии, общей генетики ТашПМИ

Н.Т.Алимходжаева, Н.М.Юлдашев, Х.Н.Акбарходжева, Х.С.Таджиева

Медицинская химия: Учебник для студентов медицинских ВУЗов
РУз Министерство высшего и среднего специального образования.

Медицинская химия – предмет, включающий в себя достижения бионеорганической и биоорганической химии и изучающий строение, реакционную способность и поведение биологически важных соединений в живом организме. Цель данной дисциплины заключается в том, что на основе современных достижений сформировать у студентов навыки качественного и количественного прогнозирования продуктов превращения веществ в живом организме, а также систематизировать знание важнейших теоретических обобщений химии; научить применять эти знания для явлений, происходящих в живом организме в норме и патологии.

В учебнике приводятся основные законы и понятия по курсу «Бионеорганической химия» и их взаимосвязь с медициной. Особое внимание уделяется значению отдельных разделов неорганической, аналитической, и физической химии в медицинской практике. Для каждого занятия приведены ситуационные задачи и тесты для выявления усвоения данной темы. Учебник составлен в соответствии с новой программой преподавания курса «Медицинская химия» для студентов медицинских институтов.

ПРЕДИСЛОВИЕ

"Медик без довольного познания химии совершенен быть не может". М.В.Ломоносов

Роль медицинской химии в системе медицинского образования достаточно велика. Многие разделы современной медицинской химической науки возникли на стыке медицины, неорганической химии, аналитической химии, физической химии, органической химии и др. Изучение таких важных направлений в медицине, как молекулярная биология, генетика, фармакология, квантовая биохимия и др. невозможно без знания теории строения вещества и образования химической связи, химической термодинамики, механизма протекания химических реакций и других вопросов.

Учебник «Медицинская химия» состоит из двух частей:

1. *Бионеорганическая химия;*
2. *Биоорганическая химия.*

«Бионеорганическая химия» изучает теоретические основы бионеорганической химии в применении к биологическим системам и включает следующие основные разделы:

- неорганическая химия;
- аналитическая химия;
- физическая химия.

Однако четких границ между этими разделами не существует.

Раздел неорганическая химия включает следующие темы:

- строение атомов и молекул;
- типы химической связи;
- химия биогенных элементов;
- химия неорганогенных элементов;
- комплексные соединения.

Раздел аналитическая химия включает следующие темы:

- основы качественного анализа биологических объектов;
- основы количественного анализа биологических объектов, лекарственных препаратов.

Раздел физическая химия включает следующие темы:

- растворы. Способы выражения концентрации растворов;
- коллигативные свойства растворов;
- кислотно – основное равновесие. Буферные растворы;

- дисперсные системы;
- основы электрохимии;
- химическая термодинамика;
- химическая кинетика;
- поверхностные явления;

В первой части учебника «Медицинская химия» изложены основные разделы *бионеорганической химии*, отобранные по степени их важности и необходимости для студентов медицинских Вузов. В этой части учебника рассмотрены основные положения неорганической химии, приводятся сведения о строении атома и молекулы, о зависимости свойств элементов от расположения их в Периодической системе Д.И.Менделеева, о роли и значении тех или иных элементов для жизнедеятельности организма человека. Рассматриваются свойства и особенности, делающие одни из элементов необходимыми, а другие — непригодными для выполнения тех или иных функций в организме. Излагается химия «биогенных элементов», соединения которых крайне важны для нормального существования организмов, а также химия «неорганогенных элементов», избыток которых в организме приводит к патологическим состояниям. Приводятся понятия о комплексных соединениях и их значении в медицине. Во второй главе приводятся основы качественного и количественного анализа. В третьей главе рассмотрены основные положения физической химии и применения их в медицинской практике.

Настоящий учебник составлен в помощь студентам медицинских институтов, изучающим «Медицинскую химию». В учебнике приводятся информации по вышеуказанным темам, а также ситуационные задачи и тестовые задания для выявления усвоения данной темы.

В основу данного учебника вошли работы, которые в течение ряда лет используются в учебном процессе в ТашПМИ и ТМА при изучении курса «Медицинская химия». Учебник составлен в соответствии с программой преподавания курса, «Медицинская химия» для студентов медицинских институтов.

При написании учебника особое внимание уделено медицинскому уклону преподавания общей химии. Авторы будут благодарны читателям за замечания и предложения по содержанию.

1

Раздел 1. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 1.1. Основные понятия и законы химии

1.1.1. Основные понятия химии

Химия – это наука, изучающая состав, строение и химические свойства веществ, их превращения, сопровождающиеся изменением состава и структуры. *Основными* понятиями *в химии* являются такие *понятия*, как вещество, атом, молекула, элемент, аллотропия и др.

Вещество - это одна из форм материи, состоящая из частиц, имеющих собственную массу (атомы, молекулы, ионы), обладающая определёнными химическими и физическими свойствами. Все окружающее нас: вода, дерево, плиты, одежда, обувь представляют собой вещество. В настоящее время известно около 47 миллионов индивидуальных веществ. Из них ~98 % относятся к органическим веществам, остальные – к неорганическим. Химические вещества состоят из частиц - атомов, ионов или молекул. Химическое вещество характеризуется своим составом и структурой. Вещества с одним и тем же химическим составом, могут быть разными из-за разной структуры — например, белый фосфор и чёрный фосфор.

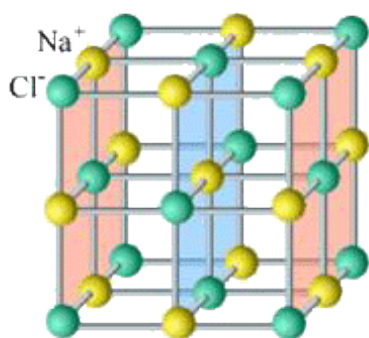
Вещества могут расширяться, сжиматься, превращаться в газ, жидкость или твёрдое тело. Их можно смешивать, получая новые вещества. Каждому веществу присущ набор специфических свойств — объективных характеристик, которые определяют индивидуальность конкретного вещества и тем самым позволяют отличить его от всех других веществ. К наиболее характерным физико-химическим свойствам вещества относятся константы — плотность, температура плавления, температура кипения, термодинамические характеристики, параметры кристаллической структуры, химические свойства.

Почти все химические вещества в принципе могут существовать в трёх агрегатных состояниях — твёрдом, жидком и газообразном. Так, лёд, жидкая вода и водяной пар — это твёрдое, жидкое и газообразное состояния одного и того же химического вещества — воды H_2O .



Твёрдая, жидкая и газообразная формы не являются индивидуальными характеристиками химических веществ, а соответствуют лишь различным, зависящим от внешних физических условий состояниям существования химических веществ. Поэтому нельзя приписывать воде только признак жидкости, кислороду — признак газа, а хлориду натрия — признак твёрдого состояния. Каждое из этих (и всех других веществ) при изменении условий может перейти в любое другое из трёх агрегатных состояний.

Большинство твёрдых веществ имеет кристаллическое строение, которое характеризуется строго определённым расположением частиц. Если соединить частицы условными линиями, то получится пространственный



каркас, называемый *кристаллической решёткой*. Точки, в которых размещены частицы кристалла, называют *узлами решётки*. В узлах воображаемой решётки могут находиться атомы, ионы или молекулы. В зависимости от природы частиц, расположенных в узлах, и характера связи между ними различают четыре типа

кристаллических решёток: *ионную, металлическую, атомную и молекулярную*.

Вещества с молекулярным типом кристаллической решётки относятся к веществам *молекулярного*, а вещества с тремя другими типами решёток — к веществам *немолекулярного строения*. Вещества молекулярного строения обладают низкими температурами плавления (обычно до 300 °C). Они летучи и часто обладают запахом. К ним относятся все газообразные или жидкие при

комнатной температуре вещества, а также некоторые легкоплавкие твёрдые вещества (парафин, фенол и др.).

Примеры кристаллических решёток твёрдых веществ



Вещества немолекулярного строения характеризуются высокими температурами плавления (обычно выше 300°C). При комнатной температуре они находятся только в твёрдом агрегатном состоянии, практически нелетучи и поэтому не обладают запахом. *Атомное строение* присуще кристаллам некоторых простых веществ-неметаллов – бора, углерода, кремния, фосфора и других. *Ионное строение* характерно почти для всех соединений щёлочных и щёлочноземельных металлов, магния, а также для всех солей аммония.

В зависимости от числа химических элементов, образующих вещества, последние делятся на *простые* и *сложные*. Простые вещества образованы атомами одного элемента, сложные – атомами разных элементов. Известно около 550 простых веществ, что намного больше числа известных элементов. Причина этого в том, что некоторым элементам соответствуют по несколько простых веществ. Такое явление называется *аллотропией*, а сами простые вещества, образованные атомами одного элемента, – его *аллотропными модификациями*. Например, углерод имеет 4 аллотропные модификации: алмаз, графит, карбин и фуллерен. На рисунке 1.1.1. показаны 3 аллотропные модификации углерода и 3 аллотропные модификации серы.

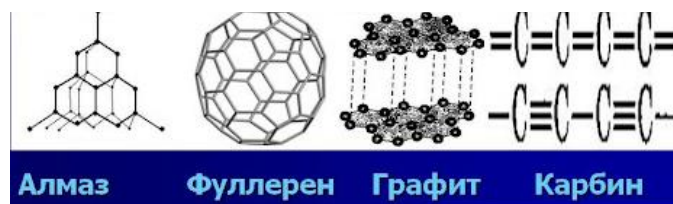


Рисунок 1.1.1. Аллотропные модификации углерода.

Сера имеет 3 аллотропные модификации: ромбическая, моноклинная и пластическая.

Сера ромбическая			Цвет – лимонно-желтый; $t_{пл.} = 112,8^{\circ}\text{C}$; $\rho = 2,07\text{г/см}^3$
Сера моноклинная			Цвет – медово-желтый; $t_{пл.} = 119,3^{\circ}\text{C}$; $\rho = 1,96\text{г/см}^3$
Сера пластическая			Цвет – темно-коричневый; $t_{пл.} = 444,6^{\circ}\text{C}$; $\rho = 1,96\text{г/см}^3$

При нормальных условиях все модификации серы с течением времени превращаются в ромбическую

Рисунок 1.1.2. Аллотропные модификации серы.

По составу и содержанию различных компонентов все химические соединения разделяют на *чистые вещества и смеси*.

Однородные вещества, включающие одинаковые атомы или молекулы, называются *чистыми*. Такие вещества имеют постоянный состав и проявляют определённые свойства. К чистым веществам относятся:

- простые вещества – элементы металлов и неметаллов (водород, сера, натрий, бром);
- соединения, состоящие минимум из двух элементов.

Чистые вещества иногда называют *индивидуальными* веществами, т.к. они обладают строго определёнными свойствами. Например, только

дистиллированная вода имеет температуру плавления 0°C , температуру кипения 100°C и не имеет вкуса и запаха.

Чистые вещества можно разделить путём химических превращений на элементы, которые также будут являться чистыми веществами со своими свойствами. Например, поваренная соль NaCl состоит из атомов натрия и хлора. Его можно разделить на составные компоненты, т.е. на металлический натрий и газообразный хлор (рисунок 1.1.3.)

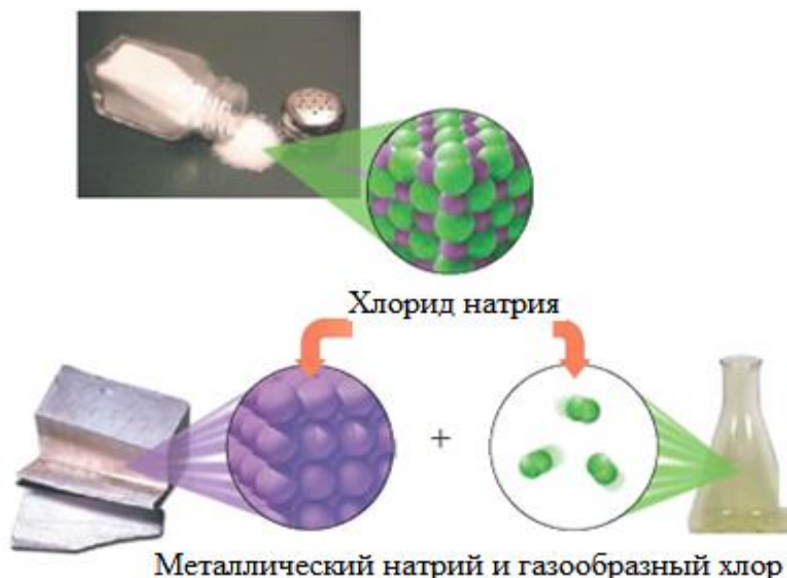


Рисунок 1.1.3. Разложение поваренной соли на металлический натрий и газообразный хлор.

Примерами сложных чистых веществ являются:

- вода – H_2O ;
- поваренная соль – NaCl ;
- диоксид кремния или песок – SiO_2 ;
- соляная кислота – HCl ;
- гидроксид меди (II) – $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Сочетание чистых веществ, не вступающих в химическую реакцию, называется *смесью*. *Смеси* образуются при перемешивании двух и более различных по свойствам веществ. Вещества, составляющие смесь, называют *компонентами*. Например, воздух – смесь газов: азота, кислорода, углекислого газа и других. В природе большая часть веществ находится в виде смесей. В повседневной жизни часто сталкиваемся со множеством смесей веществ. Если в смеси масса одного компонента в десятки раз меньше массы другого компонента, то его называют *примесью*. Например, воздух может содержать примеси угарного газа, продукт неполного сгорания органических соединений, в частности бензина.

Для получения чистого вещества его очищают от примесей различными методами:

- фильтрацией – физическим отделением твёрдых частиц от жидкости;
- отстаиванием – оседанием тяжёлых компонентов в жидкостях;
- выпариванием – испарением влаги;
- дистилляцией – разделением жидкостей с разной температурой кипения;
- адсорбцией – скоплением одного соединения на поверхности другого.

В зависимости от состава смеси классифицируют на две группы:

- гомогенные или однородные;
- гетерогенные или неоднородные.

В гомогенных смесях отдельные частицы, отличающиеся физическими свойствами, размером, нельзя обнаружить. Количество входящих в смесь компонентов будет одинаково в любом месте пробы. Например, соленая вода (смесь поваренной соли и воды). В данной смеси нельзя увидеть границы раздела фаз твердое-жидкое. Другими примерами гомогенных смесей являются уксус (смесь уксусной кислоты и воды), воздух, сахарный сироп, сплавы металлов (чугун, латунь, бронза), растворы (вода со спиртом), аэрозоли.

В гетерогенных смесях отдельные частицы распределены неоднородно, их легко обнаружить без химического анализа. Например, смесь речного песка и воды. Состав такой смеси неодинаков в разных точках объема. Гетерогенными являются смеси глины и воды, бензина и воды.

Гетерогенные смеси разделяют на две группы:

- *суспензии* – смешение жидких и твёрдых компонентов (песок и вода);
- *эмульсии* – сочетание жидкостей, различных по плотности (масло и вода).

В основном, всё, что нас окружает, – это смеси веществ. Более того, веществ, абсолютно не содержащих примесей, не бывает.

1.1.2. Атомно-молекулярное учение

Атомно-молекулярное учение развил и впервые применил в химии великий русский ученый М.В.Ломоносов (1741). Сущность учения Ломоносова можно свести к следующим положениям:

- все вещества состоят из "корпускул" (так Ломоносов называл молекулы);
- молекулы состоят из "элементов" (так Ломоносов называл атомы);
- частицы – молекулы и атомы – находятся в непрерывном движении. Тепловое состояние тел есть результат движения их частиц;
- молекулы простых веществ состоят из одинаковых атомов, молекулы сложных веществ – из различных атомов.

Через 67 лет после Ломоносова атомистическое учение в химии применил английский ученый Джон Дальтон. (1808). В своей основе учение Дальтона повторяет учение Ломоносова. Однако Дальтон отрицал существование молекул у простых веществ, что по сравнению с учением Ломоносова является шагом назад. По Дальтону, простые вещества состоят только из атомов, и лишь сложные вещества – из "сложных атомов" (в современном понимании – молекул). Атомно-молекулярное учение в химии окончательно утвердилось лишь в середине XIX в. На международном съезде химиков г. Карлсруэ в 1860 г. были приняты определения понятий молекулы и атома

Основные положения современной атомно-молекулярной теории базируются на следующих законах и утверждениях:

- все вещества состоят из атомов;
- атомы одного химического вещества (химический элемент) обладают одинаковыми свойствами, но отличаются от атомов другого вещества;
- при взаимодействии атомов образуются молекулы (гомоядерные — простые вещества, гетероядерные — сложные вещества);
- при физических явлениях молекулы не изменяются, при химических происходит изменение их состава;
- химические реакции заключаются в образовании новых веществ из тех же самых атомов, из которых состояли исходные вещества.

Атом – наименьшая частица химического элемента, входящая в состав молекул простых и сложных веществ. Химические свойства элемента определяются строением его атома. Отсюда следует определение атома, соответствующее современным представлениям: *Атом* – это электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного атомного ядра и отрицательно заряженных электронов. Важнейшей характеристикой атома является положительный заряд его ядра, численно

равный порядковому номеру элемента. Значение заряда ядра служит отличительным признаком для различных видов атомов. Если количество протонов или электронов изменяется, то атом превращается в **ион**. В случае, когда протонов больше чем электронов, атом превращается в положительно заряженный *катион*, а если электронов больше, чем протонов, то атом превращается в отрицательно заряженный *анион*. Примеры атомных ионов: H^+ , Al^{3+} , S^{2-} , F^- . Помимо атомных ионов, состоящих из одного атома, существуют многоатомные ионы, состоящие из нескольких атомов. Например: SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} .

Важнейшими количественными характеристиками любой атомной частицы являются «*протонное число*» Z (оно равно его порядковому номеру и числу протонов в ядре, а также его положительному заряду) и «*массовое число*» A (оно равно общей сумме протонов и нейтронов (N) в ядре):

$$A = Z + N.$$

Молекула – *мельчайшая частица, обладающая всеми химическими свойствами и химическим составом данного вещества*. Химические свойства молекулы определяются ее составом и химическим строением. Молекулы могут состоять из одного или нескольких химических элементов.

Согласно современным представлениям из молекул состоят вещества в газообразном и парообразном состоянии. В твердом состоянии из молекул состоят лишь вещества, кристаллическая решетка которых имеет молекулярную структуру. Большинство же твердых неорганических веществ не имеет молекулярной структуры: их решетка состоит не из молекул, а из других частиц (ионов, атомов); они существуют в виде макротел (кристалл хлорида натрия, кусок меди и др.). Не имеют молекулярной структуры соли, оксиды металлов, алмаз, кремний, металлы.

Химический элемент – это определенный вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра. Известно 118 химических элементов, из них 94 элемента встречается в природе. Каждый химический элемент имеет своё название и символ. В настоящее время продолжают работы по искусственному получению химических элементов с более высокими порядковыми номерами. Все элементы обычно делят на металлы и неметаллы. Однако это деление условно.

Важной характеристикой элементов является их распространенность в земной коре. Распределение элементов в земной коре изучает геохимия –

наука о химии Земли. Геохимик А.П.Виноградов составил таблицу среднего химического состава земной коры. Согласно этим данным самым распространенным элементом является кислород – 47,2% массы земной коры, затем следует кремний – 27,6, алюминий – 8,80, железо – 5,10, кальций – 3,6, натрий – 2,64, калий – 2,6, магний – 2,10, водород – 0,15%.

Постоянная атомной массы (m_u, u) – это физическая величина, численно равная одной двенадцатой массы атома углерода :

$$m_u = \frac{m_a(^{12}_6\text{C})}{12} = \frac{1,9933 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{12} = 1,6611 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = u$$

Раньше эту величину называли «атомная единица массы» (a. e. m) или «углеродная единица» (y. e.). В биологической литературе встречается ещё одно устаревшее название этой величины – «Дальтон» (Da).

Относительная атомная масса элемента $A_r(\text{Э})$ – величина, равная отношению средней массы атомных частиц данного элемента к постоянной атомной массе m_u :

$$A_r(\text{Ca}) = \frac{\bar{m}_a(\text{Ca})}{m_u} = \frac{6,6574 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,6611 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 40,0780.$$

Относительная молекулярная масса (M_r) – величина, равная отношению средней массы молекул данного вещества к m_u . Например, относительная молекулярная масса воды равна:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\bar{m}_m(\text{H}_2\text{O})}{m_u} = \frac{2,9926 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,6611 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 18,0152.$$

Значение относительной молекулярной массы можно найти, исходя из значений относительных атомных масс, например:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot A_r(\text{H}) + A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1,0079 + 15,9994 = 18,0152$$

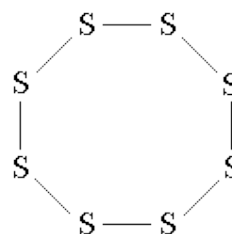
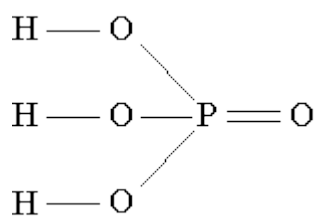
Важнейшей характеристикой любого сложного вещества является его качественный и количественный состав, выражающийся с помощью химических формул.

Химическая формула – графическое отображение состава и строения вещества с помощью символов химических элементов и

математических знаков. Состав химического соединения записывается в виде химических формул, а строение часто изображается структурными формулами. Существует несколько типов химических формул:

Молекулярная формула – химическая формула, составленная из символов химических элементов и таких подстрочных индексов, каждый из которых равен числу атомов соответствующего элемента в молекуле вещества. Они отражают качественный и количественный состав веществ с помощью символов химических элементов: Fe_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Na_2SO_4 , O_2 . Например, формула азотной кислоты HNO_3 , кислорода.

Структурная формула - показывает порядок соединения атомов в молекуле, соединяя атомы черточками (где одна черточка обозначает одну химическую связь между двумя атомами в молекуле). Структурная формула также отражает взаимное расположение атомов, угол и длину связи.



Электронная формула так же, как и структурные, показывают порядок соединения атомов в молекуле (связь показана посредством электронной пары, в которой один электрон принадлежит одному атому, а другой электрон — другому атому).

Валентность – способность атома данного элемента присоединять к себе определённое число атомов других элементов.

Моль (n) – это количество вещества, содержащее столько структурных единиц (атомов, молекул, ионов и др.) данного вещества, сколько их содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C . Единица измерения – *моль*.

Примеры:

1 моль воды = $6 \cdot 10^{23}$ молекул H_2O ,

1 моль железа = $6 \cdot 10^{23}$ атомов Fe,

1 моль хлора = $6 \cdot 10^{23}$ молекул Cl_2 ,

$$n = \frac{m \text{ г}}{M \text{ г/моль}}$$

Число $6,02 \cdot 10^{23}$ называется *числом Авогадро*. Это число, отнесённое к количеству вещества, равному 1 моль, называется *постоянной Авогадро* и обозначается символом N_A :

$$N_A = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ ФЕ}}{1 \text{ моль}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ ФЕ} \cdot 1 \text{ моль}^{-1} = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Физический смысл химического количества вещества: числовое значение n показывает, во сколько раз количество вещества в данной его порции больше числа Авогадро. Обратите внимание на различие понятий «моль» и «1 моль». Моль – единица химического количества вещества, но 1 моль – порция вещества, содержащая $6,02 \cdot 10^{23}$ его формульных единиц.

Молярная масса вещества (M) – физическая величина, равная отношению массы данного вещества X к его химическому количеству:

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}$$

Единицы молярной массы – г/моль. *Физический смысл молярной массы:* она численно равна массе вещества, взятого в количестве 1 моль. Числовые значения молярных масс простых и сложных веществ молекулярного строения совпадают с соответствующими значениями их относительных молекулярных масс, например: $M_r(\text{P}_4) = 123,896$ и $M(\text{P}_4) = 123,896 \text{ г/моль}$; $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18,015$ и $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,015 \text{ г/моль}$. Значения молярных масс простых и сложных веществ немолекулярного строения численно равны соответствующим значениям относительных атомных или относительных формульных масс, например: $A_r(\text{Si}) = 28,085$ и $M(\text{Si}) = 28,085 \text{ г/моль}$; $M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249,681$ и $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249,681 \text{ г/моль}$.

Молярный объём вещества V_m – физическая величина, численно равная отношению объёма данного вещества X к его химическому количеству:

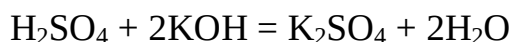
$$V_m(X) = \frac{V(X)}{n(X)}.$$

Единицы молярного объёма – см³/моль; дм³/моль; м³/моль.

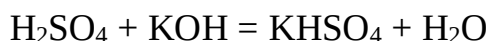
Например, $V_m(\text{CO}_2)_{(\text{н.у.})} = 22,392 \text{ дм}^3/\text{моль}$; $V_m(\text{Fe}) = 7,086 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Химический эквивалент вещества $[1/z^*(X)]$ – реальная или условная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции химически эквивалентна (соответствует) одному катиону водорода, а в окислительно-восстановительной реакции – одному электрону. Число z^* – число эквивалентности, равное числу ионов водорода (в кислотно-основной реакции) или числу электронов (в окислительно-восстановительной реакции), которое соответствует одной формульной единице данного вещества.

Число $1/z^*$ – *фактор эквивалентности*. Оно показывает, какая часть формульной единицы вещества соответствует одному катиону H^+ в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции. Необходимо помнить, что химический эквивалент одного и того же вещества может быть различным в зависимости от характера реакций. Например, при образовании средней соли:



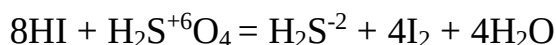
В каждой молекуле серной кислоты на металл замещаются 2 иона H^+ ($z^* = 2$), поэтому в данном случае эквивалентом серной кислоты является половина её молекулы, т. е. $1/z^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2(\text{H}_2\text{SO}_4)$. А при образовании кислой соли:



в каждой молекуле кислоты замещается только один ион водорода ($z^* = 1$), и поэтому её эквивалентом является целая молекула H_2SO_4 :

$$\frac{1}{z^*}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{1}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

В окислительно-восстановительных реакциях, в которых H_2SO_4 играет роль *только окислителя*, эквивалент кислоты определяется числом электронов, принятых одной её молекулой. Например, при взаимодействии концентрированной серной кислоты с иодоводородом:



каждая её молекула принимает по 8 электронов, поэтому в данной реакции эквивалентом кислоты является одна восьмая часть молекулы, т. е.

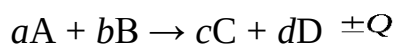
$$\frac{1}{z^*}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{8}(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

1.1.3. Основные законы химии

Закон сохранения массы веществ: В 1756 г. **М.В. Ломоносов**, после длительных испытаний, пришел к важному открытию: Вещества не исчезают и не возникают из ничего, а происходит химическое превращение.



«Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе образовавшихся веществ». В общем виде математическое выражение этого закона для химической реакции



имеет вид:

$$[m(A) + m(B)] = [m(C) + m(D)] ,$$

Закон является основой при составлении химических реакций и количественных расчетов в химии.

Закон постоянства состава веществ: В 1808 **Ж. Пруст** сформулировал закон, который гласит: *«Количественный и качественный состав любого сложного вещества молекулярного строения не зависит от способов его получения».*



Данный закон применим для веществ *только молекулярного строения*. Например, количественный состав воды, независимо от способов её получения, всегда один и тот же: $w(\text{H}) = 11,1899 \%$, $w(\text{O}) = 88,8101 \%$. Поэтому молекулярная формула воды, выведенная исходя из указанных значений массовых долей элементов всегда одна и та же – $\text{H}_{2,000}\text{O}_{1,000}$, или просто H_2O .

Количественный состав веществ *немолекулярного строения* зависит от способов их получения. Так, например, в образцах оксида меди(II), полученных разными способами, значения массовой доли меди могут изменяться от 74,6 % до 80,7 %. Поэтому количественный состав оксида меди(II) выражается формулами от $\text{Cu}_{0,739}\text{O}$ до $\text{CuO}_{1,053}$. Однако часто формулу

этого вещества записывают упрощённо в виде CuO , округляя соответствующие индексы до целых чисел.

Закон эквивалентов: По закону эквивалентов «Химические количества эквивалентов всех веществ, вступивших в реакцию и образовавшихся в результате реакции, численно равны между собой».

Для реакции $aA + bB = cC + dD$ справедливо соотношение:

$$n\left[\frac{1}{z^*}(A)\right] = n\left[\frac{1}{z^*}(B)\right] = n\left[\frac{1}{z^*}(C)\right] = n\left[\frac{1}{z^*}(D)\right].$$

При решении задач с использованием данного закона приравнивают количества эквивалентов двух соответствующих веществ. Если в условии задачи речь идёт о веществах А и В, то математическое выражение закона эквивалентов в этом случае имеет вид:

$$n\left[\frac{1}{z^*}(A)\right] = n\left[\frac{1}{z^*}(B)\right].$$

Соответствующие химические количества эквивалентов веществ $n[1/z^*(A)]$ и $n[1/z^*(B)]$ выражаются через величины, указанные в условии задачи (масса или объём). Например, если в условии задачи приводятся значения массы вещества А и объёма (н. у.) газа В, то выражение закона эквивалентов в этом случае будет иметь вид:

$$\frac{m(A)}{M\left[\frac{1}{z^*}(A)\right]} = \frac{V(B)}{V_m\left[\frac{1}{z^*}(B)\right]}.$$

Если же в условии задачи указаны массы веществ А и В, то математическое выражение закона эквивалентов запишется так:

$$\frac{m(A)}{M\left[\frac{1}{z^*}(A)\right]} = \frac{m(B)}{M\left[\frac{1}{z^*}(B)\right]}$$

Последнее равенство, переписанное в виде:

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M\left[\frac{1}{z^*}(A)\right]}{M\left[\frac{1}{z^*}(B)\right]}$$

представляет собой математическое выражение другой формулировки закона эквивалентов: *«Массы реагирующих веществ относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов»*.

Закон кратных отношений: В 1803 г Д. Дальтон открыл закон,



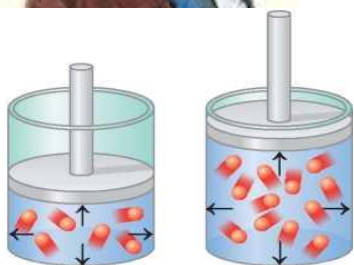
закрывающийся в том, что если два химических элемента образуют несколько соединений, то весовые доли одного и того же элемента в этих соединениях, приходящиеся на одну и ту же весовую долю второго элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.

Закон объёмных отношений Гей-Люссака: В 1808 г Гей-Люссак сформулировал закон, который гласил: *«Объёмы газов, вступающих в химическую реакцию и образующихся в результате реакции, относятся между собой как небольшие целые числа»*.



Газовые законы. Закон Авогадро: В 1811 г.

Авогадро сформулировал закон *«В равных объёмах различных газов при одинаковых внешних условиях (давление и температура) содержатся одинаковые числа молекул»*. Этот закон применим для веществ, находящихся только в газообразном состоянии.



Из молекулярно-кинетической теории газов следует, что при одинаковых внешних условиях расстояния между частицами в сотни раз больше размеров самих частиц. Поэтому объём порции любого газа определяется не размером его молекул, а расстоянием между ними. Именно по этой причине в равных объёмах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

Следствия из закона Авогадро: Если числа молекул разных газов одинаковы, то при одних и тех же внешних условиях эти газы занимают одинаковые объёмы.

Экспериментально установлено, что любой газ химическим количеством 1 моль, содержащий $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул, при нормальных

условиях («н. у.» – температуре 0 °С и давлении 101,325 кПа) занимает объём, равный 22,4 дм³. Этот объём, отнесённый к количеству газа, равному 1 моль, называется *молярным объёмом газа* при н. у. и обозначается символом V_m :

$$V_m = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Плотность газа (ρ) – величина, численно равная отношению его молярной массы к молярному объёму при н.у.:

$$\rho(X) = \frac{M(X)}{V_m}$$

Единицы плотности газов – г/дм³, кг/м³ и т.п.

Физический смысл плотности газа в том, что она численно равна массе газа объёмом 1 дм³ (н. у.).

Относительная плотность газа x по газу y – величина, численно равная отношению молярных масс этих газов:

$$D_{x/y} = \frac{M(X)}{M(Y)}.$$

Относительная плотность одного газа к другому – величина безразмерная.

Физический смысл относительной плотности газа X по газу Y : она показывает, во сколько раз масса газа X больше массы газа Y , если их химические количества одинаковы:

$$D_{x/y} = \frac{\rho(X)}{\rho(Y)} = \frac{\frac{M(X)}{V_m^\circ}}{\frac{M(Y)}{V_m^\circ}} = \frac{M(X)}{M(Y)} = \frac{m(X)}{m(Y)}.$$

Стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций между газами пропорциональны объёмам данных газов.



Для реакции $aA_{(г)} + bB_{(г)} = cC_{(г)}$ справедливо соотношение:

$$V(A) : V(B) : V(C) = a : b : c.$$



Закон Бойля – Мариотта: *«При постоянной температуре произведение давления данной порции газа и его объёма есть величина постоянная».*

Математическое выражение данного закона:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 = \text{const.},$$

где V_1 и V_2 – объёмы газа при давлениях p_1 и p_2 .



Закон Шарля – Гей-Люссака: *«При постоянном давлении отношение объёма данной порции газа к его абсолютной температуре есть величина постоянная».*

Математическое выражение данного закона:

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 = \text{const}$$

где V_1 и V_2 – объёмы газа при абсолютных температурах T_1 и T_2 .

Необходимо помнить, что абсолютная температура (T) связана с температурой (t) соотношением:

$$T = t + 273.$$

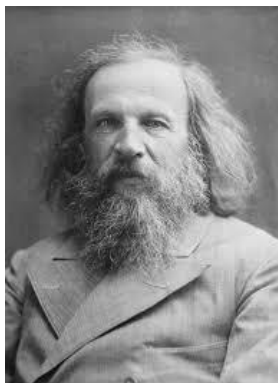
Объединённый газовый закон (уравнение Клапейрона): *«Произведение давления данной порции газа и его объёма, отнесённое к абсолютной температуре газа, есть величина постоянная».*

Математическое выражение закона:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$$



где V_1 – объём газа при давлении p_1 и температуре T_1 , а V_2 – объём газа при давлении p_2 и температуре T_2 .



Уравнение Клапейрона–Менделеева. Если химическое количество газа равно 1 моль, то значение дроби $P_0 V_0 / T_0$ является постоянной величиной и называется *молярной (или универсальной) газовой постоянной* R . Если давление выражается в Па, а объём газа – в м^3 , то R принимает значение, равное $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$:

$$R = \frac{101325 \text{ Па} \cdot 0,0224 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}}{273 \text{ К}} = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Если же количество газа равно n моль, то:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Учитывая, что $n = m/M$, данное уравнение можно записать в виде:

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

Это уравнение называется уравнением Клапейрона – Менделеева. Оно связывает математически давление газа, его объём, массу, молярную массы, температуру и позволяет вычислить значение любой из входящих в него величин по имеющимся значениям других величин.

Количество газа при нормальных условиях рассчитывают по формуле:

$$n = V/V_m = V/22,4.$$

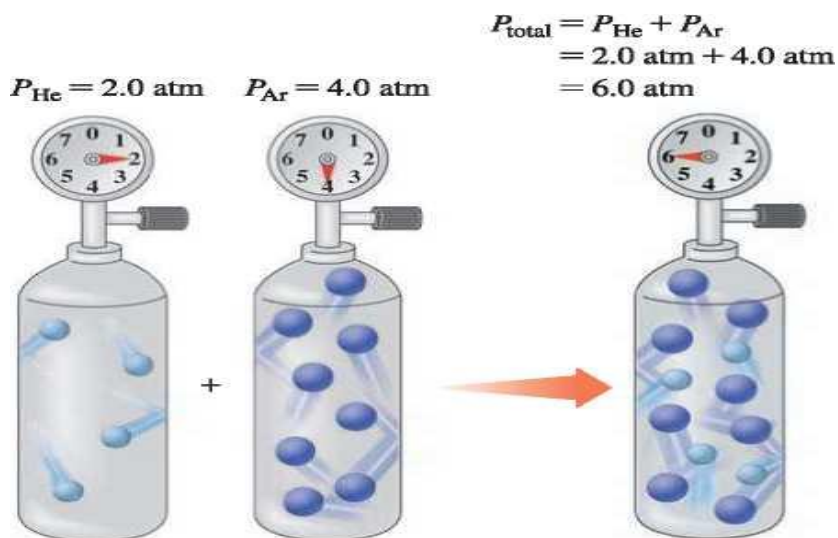
Плотность газов при заданных давлении и температуре прямо пропорциональна их молярной массе:

$$\rho = m/V = pM/(RT) = (p/RT)M.$$

Относительная плотность газов показывает, во сколько раз один газ тяжелее другого. Плотность газа В по газу А определяется следующим образом:

$$D_A(B) = \rho(B)/\rho(A) = M(B)/M(A).$$

Закон парциальных давлений (закон Дальтона). «Общее давление смеси газов, не вступающих в химическое взаимодействие, равно сумме парциальных давлений каждого из указанных газов».



Математическое выражение закона:

$$p(\text{смеси}) = p_1 + p_2 + \dots + p_n,$$

где $p(\text{смеси})$ – общее давление газовой смеси; p_1, p_2, p_n – парциальные давления каждого из газов смеси.

Парциальное давление газа (от латинского «pars» – часть) – давление, которое оказывал бы данный газ на стенки сосуда, если бы он один занимал весь объём газовой смеси при тех же условиях.

Состав газовых смесей может выражаться количеством вещества (n), массовыми (ω_n), объемными (φ_n) и молярными (χ) долями:

$$\omega_n = m_n / m$$

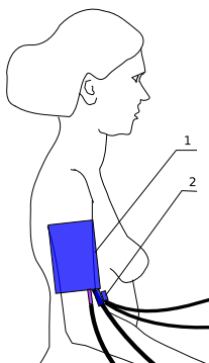
$$\varphi_n = V_n / V$$

$$\chi = n_i / \sum n_i$$

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Измерение артериального давления



Артериальное давление — один из важнейших параметров, характеризующих работу кровеносной системы. Давление крови определяется объёмом крови, перекачиваемым в единицу времени сердцем, и сопротивлением сосудистого русла. Поскольку кровь движется под влиянием градиента давления в сосудах, создаваемого сердцем, то наибольшее давление крови будет на выходе крови из сердца (в левом желудочке); несколько меньшее давление будет в артериях, ещё более низкое — в капиллярах, а самое низкое — в венах и на входе сердца (в правом предсердии). Давление на выходе из сердца, в аорте и в крупных артериях отличается незначительно (на 5—10 мм рт. ст.), поскольку из-за большого диаметра этих сосудов их гидродинамическое сопротивление невелико. Точно так же незначительно отличается давление в крупных венах и в правом предсердии. Наибольшее падение давления крови происходит в мелких сосудах: артериолах, капиллярах и венулах.

Верхнее число — систолическое артериальное давление, показывает давление в артериях в момент, когда сердце сжимается и выталкивает кровь в артерии, оно зависит от силы сокращения сердца, сопротивления, которое оказывают стенки кровеносных сосудов, и числа сокращений в единицу времени.

Нижнее число — диастолическое артериальное давление, показывает давление в артериях в момент расслабления сердечной мышцы. Это минимальное давление в артериях, оно отражает сопротивление периферических сосудов. По мере продвижения крови по сосудистому руслу амплитуда колебаний давления крови спадает, венозное и капиллярное давление мало зависят от фазы сердечного цикла.

Типичное значение артериального кровяного давления здорового человека (систолическое/диастолическое) — 120 и 80 мм рт. ст., давление в крупных венах на несколько мм рт. ст. ниже нуля (ниже атмосферного). Разница между систолическим артериальным давлением и диастолическим называется пульсовое давление и в норме составляет 30—50 мм рт. ст.

Процедура измерения

Артериальное давление можно измерить с помощью прибора сфигмоманометра (тонометра). Стандартным методом измерения

артериального давления является метод Короткова, осуществляемый при помощи неавтоматического сфигмоманометра и стетоскопа.

Современные цифровые полуавтоматические тонометры позволяют ограничиться только набором давления (нагнетанием воздуха в манжету посредством груши), дальнейший сброс давления, регистрацию систолического и диастолического давления, иногда — пульса и аритмии, прибор проводит сам.

Автоматические тонометры сами закачивают воздух в манжету, иногда они могут выдавать данные в цифровом виде, для передачи на компьютер или др. приборы.

Последним изобретением ученых является имплантат, по форме напоминающий бабочку, который призван в режиме реального времени измерять кровяное давление. Размер прибора примерно 1,5 см. По оценкам авторов исследования, устройство позволит уменьшить частоту госпитализации пациентов на 40 %. Имплантат постоянно замеряет кровяное давление и передает сигнал на специальный приёмник. Данные, которые зафиксированы приёмником, автоматически отправляются на веб-сайт, доступный лечащему врачу пациента.

Для имплантирования устройства пациенту делают небольшой разрез в области паха и вводят в артерию катетер с прибором. Проходя через сосудистую систему, устройство достигает легочной артерии и закрепляется при помощи двух металлических петель. Операция выполняется при помощи местной анестезии в течение 20 минут.

Ситуационные задачи

1. На сколько процентов изменяется масса сульфата бария, применяемого в рентгеноскопии в качестве рентгеноконтрастного вещества при нагревании?
2. Вода выполняет важную функцию в организме. Определите число молекул и массу одной молекулы воды, объемом 200 мл.
3. Для нейтрализации кислотности желудочного сока используется раствор КОН. Для нейтрализации 1 г кислоты израсходовано 1,247 г КОН. Определите эквивалент кислоты.
4. При попадании кислоты на кожу необходимо рану промыть водой и обработать раствором соды. При нагревании 320 г пищевой соды

масса его уменьшилась на 14,3 г. Определите массу не разложившейся соды.

Тестовые вопросы

1. При нагревании сахара сначала происходит его плавление, а затем обугливание. Описанные процессы соответственно можно отнести к:

- А. физическому, физическому
- Б. физическому, химическому
- В. химическому, физическому
- Г. химическому, химическому

2. Укажите формулы сложных веществ:

- А. O_2 ; Б. CO_2 ; В. H_2O ; Г. N_2

3. При каких процессах протекают химические реакции:

- А. фильтрование;
- Б. перегонка нефти;
- В. гидратация этилена;
- Г. полимеризация этилена.

3. Отметьте правильные утверждения:

Относительная атомная масса:

- А. показывает, во сколько раз масса атома больше $1/12$ части массы изотопа углерода ^{12}C ;
- Б. имеет размерность г/моль;
- В. безразмерная величина;
- Г. приведена в Периодической системе элементов.

5. Укажите массу атома углерода:

- А. 12 г; Б. 6 г; В. $2 \cdot 10^{-23}$ г; Г. $2 \cdot 10^{23}$ г.

6. Отметьте правильные утверждения. Постоянная Авогадро:

- А. показывает число структурных единиц в 1 г вещества;
- Б. показывает число структурных единиц в 1 моле вещества;
- В. имеет размерность моль⁻¹;
- Г. равна 22,4 л.

7. Укажите массы или объемы соединений, в которых содержится 1 моль вещества:

А. 22,4 л CH_4 ; Б. 98 г H_2SO_4 ; В. 40 г NaOH ; Г. 26 г C_2H_2 .

8. Укажите формулы аллотропных модификаций элемента кислорода:

А. O_2 ; Б. O_3 ; В. H_2O ; Г. NO

9. Укажите массу (г) кислорода в порции карбоната натрия Na_2CO_3 массой 53 г:

А. 12,2; Б. 24,0; В. 10,6; Г. 4,8

10. Укажите химическую формулу газа, у которого относительная плотность по воздуху равна 1,59:

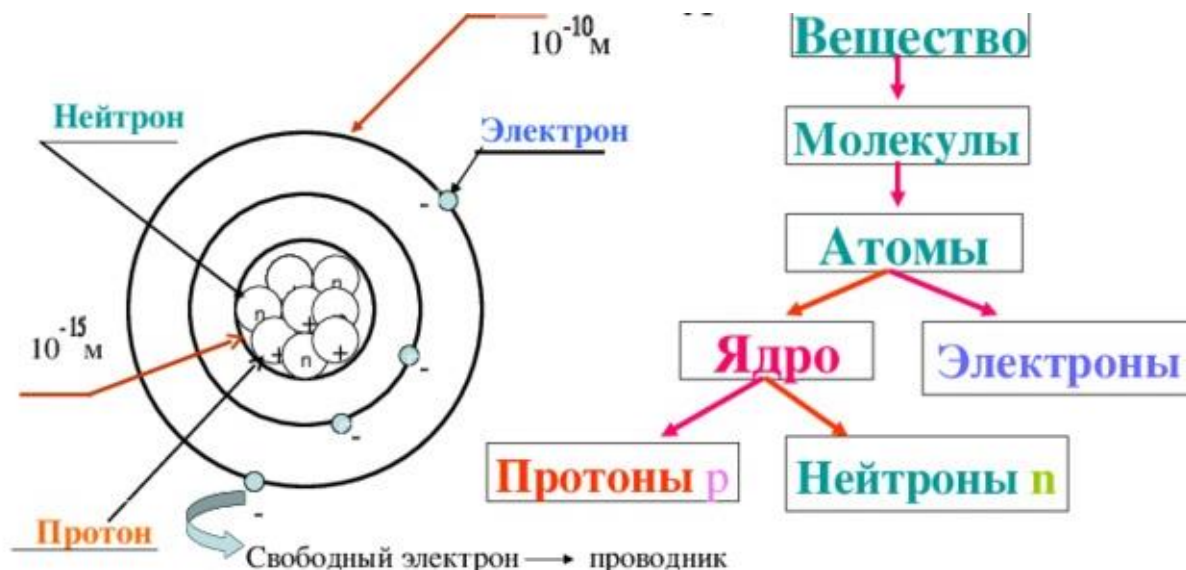
А. N_2 ; Б. O_2 ; В. NO_2 ; Г. NO

Глава 1.2

Строение атома. Периодическая система Д.И.Менделеева. Типы химических связей

1.2.1. Строение электронных оболочек атомов

Атом – электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Ядра атомов состоят из протонов и нейтронов, имеющих общее название – нуклоны. Главной характеристикой атома является заряд ядра, определяемый числом



содержащихся в ядре протонов или атомным номером элемента в таблице периодической системы. Вокруг ядра располагаются электроны и образуют электронные облака. Под *электронным облаком* обычно понимают область околоядерного пространства, в котором вероятность обнаружения электрона составляет не менее 90%. Эту область пространства часто называют *орбиталью*. Состояние электрона в атоме зависит от ряда параметров, называемых *квантовыми числами* и принимающих вполне определенные дискретные значения.

Главное квантовое число (n) определяет запас энергии электрона, степень его удалённости от ядра или размер электронного облака (орбитали).

Орбитальное (побочное или азимутальное) квантовое число (l) определяет пространственную форму электронного облака.

Магнитное квантовое число (m_l) характеризует ориентацию электронного облака в пространстве.

Спиновое квантовое число (m_s) характеризует собственный момент количества движения электрона.

Электронная конфигурация атома записывается в виде формулы, в которой для каждого энергетического подуровня указывается число электронов. Например, электронную конфигурацию атома натрия можно представить следующим образом: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Из формулы следует, что в атоме натрия на подуровне $1s$ находится 2 электрона ($1s^2$), на подуровне $2s$ – также два электрона ($2s^2$), на подуровне $2p$ – 6 электронов ($2p^6$), а на подуровне $3s$ – 1 электрон ($3s^1$). Всего в атоме натрия содержится $(2 + 2 + 6 + 1) = 11$ электронов.

1.2.2. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

В 1869 г. Д.И. Менделеевым был открыт периодический закон: *"Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов"*. Физический смысл периодического закона подтвердило развитие учения о строении атома. В связи с этим произошло уточнение формулировки

периодического закона Д.И. Менделеева: "Свойства элементов, а также их соединений находятся в периодической зависимости от величин заряда ядер атомов элементов". Периодическая система (ПС) - графическое отображение этого закона, таблица, в которой расположены все известные химические элементы. Наиболее общепринятыми являются короткая и длиннопериодная формы периодической системы.

В периодической системе элементы расположены в порядке возрастания зарядов ядер их атомов. Порядковый номер элемента равен заряду ядра атома и, соответственно, общему количеству электронов этого атома. Периодическая система элементов состоит из периодов, групп и подгрупп.

Горизонтальные ряды химических элементов в таблице Д.И. Менделеева, в пределах которых последовательно изменяются их химические свойства, называются *периодами*. Периодическая система содержит 7 периодов. Первые три периода называются малыми. Начиная с четвертого, периоды называются большими. В четвертом и пятом периодах находятся по 18 элементов. Для этих периодов характерно то, что более или менее полное повторение свойств наблюдаются через 18, а не через 8 элементов.

периоды	ряды	группы																	
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		IX	
1	1	H 1,0079 Водород												He 4,00260 Гелий					
2	2	Li 6,941 Литий		Be 9,01218 Бериллий		B 10,81 Бор		C 12,011 Углерод		N 14,0067 Азот		O 15,9994 Кислород		F 18,9984 Фтор		Ne 20,179 Неон			
3	3	Na 22,9898 Натрий		Mg 24,305 Магний		Al 26,9815 Алюминий		Si 28,0855 Кремний		P 30,9738 Фосфор		S 32,06 Сера		Cl 35,453 Хлор		Ar 39,948 Аргон			
4	4	K 39,0983 Калий		Ca 40,08 Кальций		Sc 44,9559 Скандий		Ti 47,88 Титан		V 50,9415 Ванадий		Cr 51,996 Хром		Mn 54,938 Марганец		Fe 55,847 Железо		Co 58,9332 Кобальт	
	5	Cu 63,546 Медь		Zn 65,38 Цинк		Ga 69,72 Галлий		Ge 72,59 Германий		As 74,9216 Мышьяк		Se 78,96 Селен		Br 79,904 Бром		Kr 83,80 Криптон		Rb 85,4678 Рубидий	
5	6	Rb 85,4678 Рубидий		Sr 87,62 Стронций		Y 88,9059 Иттрий		Zr 91,22 Цирконий		Nb 92,9064 Нобий		Mo 95,94 Молибден		Tc 98 Технеций		Ru 101,07 Рутений		Rh 102,905 Родий	
	7	Ag 107,868 Серебро		Cd 112,41 Кадмий		In 114,82 Индий		Sn 118,69 Олово		Sb 121,75 Сурьма		Te 127,60 Теллур		I 126,904 Йод		Xe 131,29 Ксенон		Cs 132,905 Цезий	
6	8	Cs 132,905 Цезий		Ba 137,33 Барий		La 138,905 Лантан		Hf 178,49 Гафний		Ta 180,9479 Тантал		W 183,85 Вольфрам		Re 186,207 Рений		Os 190,2 Осний		Ir 192,22 Иридий	
	9	Au 196,967 Золото		Hg 200,59 Ртуть		Tl 204,38 Таллий		Pb 207,2 Свинец		Bi 208,980 Висмут		Po [209] Полоний		At [210] Астат		Rn [222] Радон		Pt 195,08 Платина	
7	10	Fr [223] Франций		Ra 226,025 Радий		Ac [227] Актиний		Rf [261] Резерфордий		Db [261] Дубний		Sg [266] Сибиргий		Bh [264] Борий		Hs [277] Гассий		Mt [271] Мейтнерий	
	11	La 138,905 Лантан		Ce 140,12 Церий		Pr 140,908 Прометий		Nd 144,24 Неодим		Pm [145] Прометий		Sm 150,36 Самарий		Eu 151,96 Европий		Gd 157,25 Гадолиний		Tb 158,93 Тербий	
*Лантаниды (лантаноиды)																			
La 138,905 Лантан																			
Ce 140,12 Церий																			
Pr 140,908 Прометий																			
Nd 144,24 Неодим																			
Pm [145] Прометий																			
Sm 150,36 Самарий																			
Eu 151,96 Европий																			
Gd 157,25 Гадолиний																			
Tb 158,93 Тербий																			
Dy 162,50 Диспрозий																			
Ho 164,93 Гольмий																			
Er 167,26 Эрбий																			
Tm 168,93 Тулий																			
Yb 173,04 Иттербий																			
Lu 174,967 Лютеций																			
**Актиниды (актиноиды)																			
Ac [227] Актиний																			
Th 232,0377 Торий																			
Pa 231,03688 Пакорий																			
U 238,02891 Уран																			
Np 237,04817 Нептуний																			
Pu 244,06422 Плутоний																			
Am 243,06138 Америций																			
Cm 247,07035 Курчиум																			
Bk 247,07035 Берклий																			
Cf 251,08325 Калифорний																			
Es 252,08325 Эйнштейний																			
Fm 257,10528 Фермий																			
Md 258,10528 Мейснерий																			
No 259,10828 Нобелий																			
Lr 262,10528 Лоренций																			

Шестой период - это 32 элемента от щелочного металла - цезия (Cs - № 55) до инертного газа - радона (Rn - № 86), 14 элементов в этом периоде, следующие за лантаном (La - № 57), очень сходны по своим свойствам, они называются лантаноидами. Поскольку различие в химических свойствах этих

элементов очень мало, они вынесены из таблицы в отдельную строку. Седьмой период незакончен.

Вертикальные ряды в таблице называются *группами*. В периодической системе - 8 групп, что соответствует максимальному числу электронов во внешних оболочках. Каждая группа делится на главную и побочную подгруппы. Подгруппы включают в себя элементы с аналогичными электронными структурами и сходными химическими свойствами. Главные подгруппы (подгруппы А) составляют элементы малых и больших периодов. Побочные подгруппы (подгруппы В) - элементы только больших периодов. К побочным подгруппам принадлежат d – и f – элементы.

Руководствуясь периодическим законом, Д.И. Менделеев предсказал несколько новых элементов, с большой точностью обосновал их свойства и указал те места, которые должны занять эти элементы в периодической системе уже известных элементов. Последующее открытие существующих в природе элементов скандия Sc, галлия Ga и германия Ge подтвердило предвидение Д.И. Менделеева. Намного позже в природе были обнаружены элементы полоний Po и рений Re и искусственно получен радиоактивный элемент технеций Tc, также предсказанные Д.И. Менделеевым. Рассмотрим связь между положением элемента в периодической системе и электронным строением его атома.

Первый период состоит из двух элементов: водорода и гелия. Минимальное значение энергии для единственного электрона водорода соответствует энергетическому уровню ($n = 1$), т.е. состоянию $1s$. У гелия два электрона, которые занимают положение $1s^2$. Водород и гелий относятся к s – элементам.

Начиная с лития, комплектуется *второй период* ($n = 2$). Период завершается неоном, у которого заполнены $2s$ - и $2p$ - подуровни: ${}_3\text{Li } 1s^2 2s^1$, ${}_{10}\text{Ne } 1s^2 2s^2 2p^6$. У первых двух элементов Li и Be формируется $2s$ – подуровень, поэтому они относятся к s – элементам. Остальные шесть элементов периода входят в число p – элементов.

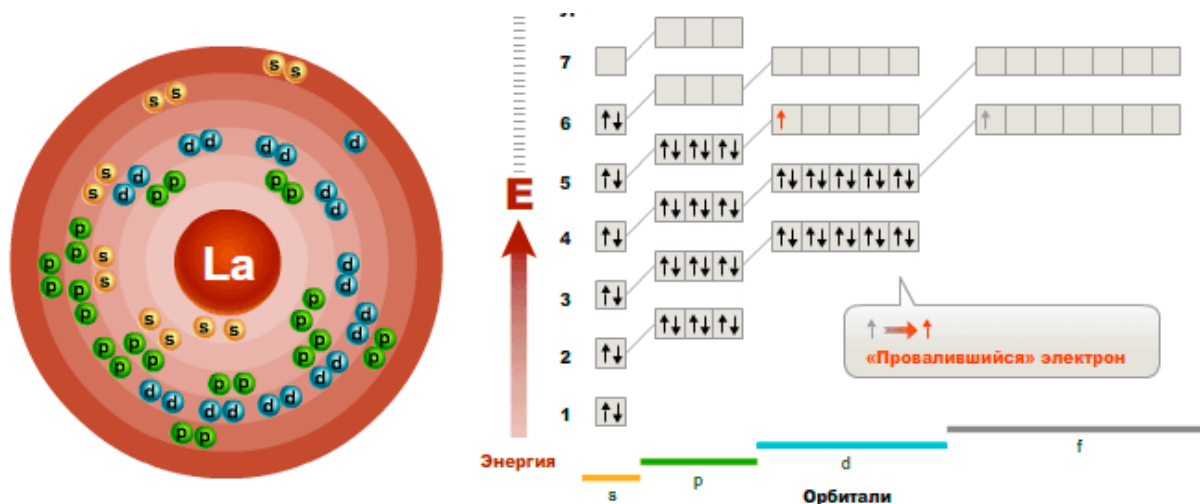
От натрия до аргона начинается *третий период*: ${}_{11}\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ${}_{18}\text{Ar } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Хотя после заполнения $3s$ - и $3p$ - подуровней в третьем энергетическом уровне остается свободным весь $3d$ - подуровень, его заполнение не происходит, он останется пока свободным, т.к. в соответствии с правилом Клечковского подуровень $4s$ характеризуется более низкой энергией, чем подуровень $3d$.



Калий К и кальций Са открывают *четвертый период*. У них заполняется четвертый энергетический уровень, и только со скандия возобновляется достройка третьего уровня (формирование 3d - подуровня). Заполнение 3d – подуровня в декаде Sc - Zn осуществляется не вполне регулярно: у атома хрома Cr и меди Cu происходит «проскок» электрона. После цинка, вплоть до криптона, продолжается заполнение четвертого энергетического уровня (4p - подуровень). Таким образом, четвертый (большой) период содержит 18 элементов.

У элементов *пятого периода* вслед за рубидием и стронцием на протяжении декады Y- Cd с несколькими «проскоками» (Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag, Pd) формируется 4d подуровень. Энергетические подуровни 5s и 4d очень близки, и часто один электрон с 5s – подуровня переходит на 4d – подуровень. Поэтому у элементов Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag на 5s – подуровне находится только один электрон ($5s^1$). У палладия Pd в невозбужденном состоянии 5s – подуровень вообще не заполнен (это единственный элемент ПС, не имеющий s- электронов на внешнем уровне - $5s^0$). Затем последовательность нарушается, и электроны поступают на p - подуровень пятого уровня, хотя свободны все 4f-орбитали.

В шестом периоде цезий Cs и барий Ba имеют заполненный 6s – подуровень. У лантана La, расположенного непосредственно после бария, появляется 5d – электрон, так что его электронная структура соответствует формуле: $^{57}\text{La } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^1$.



У следующего за лантаном элемента - церия Ce начинается застройка 4f – подуровня и заканчивается у лутетия Lu. Изменение числа электронов на третьем снаружи 4f – подуровне слабо отражается на химических свойствах элементов. Поэтому все f – элементы очень похожи друг на друга. Все лантаноиды проявляют валентное состояние 3, которое для них наиболее характерно. Наиболее устойчиво это валентное состояние у лантана, гадолиния и лутетия. После лутетия от гафния Hf до ртути Hg заканчивается застройка 5d – подуровня, а начиная от таллия Tl и кончая радоном Rn, продолжается застройка шестого уровня (6p – подуровень). Шестой период содержит 32 элемента.

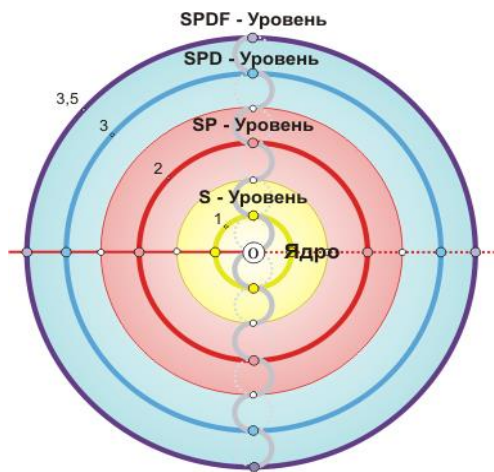
Седьмой период аналогичен шестому, но он не завершен. 7-й период содержит четырнадцать элементов с заполняющимся 5f – подуровнем, образующих семейство актиноидов. По химическим свойствам актиноиды похожи как друг на друга, так и на лантаноиды, что объясняется в большинстве случаев строением трех наружных уровней. Все рассмотренные примеры показывают, что с ростом заряда ядра периодически повторяются сходные электронные структуры и, следовательно, свойства элементов. При рассмотрении электронных структур атомов элементов становится очевидной связь расположения атомов в периодической системе с их строением.

В периодической системе можно отметить следующие закономерности:

- все элементы располагаются в порядке возрастания порядкового номера, т.е. в порядке увеличения числа протонов в ядре. Периодическая повторяемость внутриядерных структур, составленных из протонов и нейтронов, отражается на периодически повторяющихся электронных структурах.

- начало периода совпадает с началом нового энергетического уровня. Электронная конфигурация элементов в периодах изменяется от ns^1 до $ns^2 pr^6$ (или до ns^2 у первого периода). Периоды начинаются с s – элемента и заканчиваются p – элементом (у первого периода - s - элементом). Каждый период завершается инертным газом, у которых (кроме He) внешний уровень состоит из восьми электронов. Элементы с особо ярко выраженным сходством следуют один за другим сначала через 8, затем через 18 и через 32 порядковых номера. Поэтому различают малые и большие периоды. Длина периода определяется числом подуровней, заполняющихся при формировании периода: 1-й период – s- подуровень – 2 элемента; 2 - ой и 3 - й периоды - s – и p – подуровни – 8 элементов; 4 - й и 5 - й периоды -s -, p – и d – подуровни - 18 элементов; 6-й и (7-й) периоды - s -, p -, d - и f – подуровни – 32 элемента.

3. В подгруппы каждой группы объединены элементы, сходные по строению внешнего энергетического уровня их атомов. Главная подгруппа (подгруппа А) содержит элементы s- и p электронных семейств, атомы которых имеют на внешнем уровне число электронов, равное номеру группы. Эти электроны называются валентными и участвуют в образовании химических связей.



4. Побочная подгруппа (подгруппа В) включает элементы d - и f – электронных семейств, атомы которых имеют на внешнем уровне 1-2 электрона. У этих элементов валентными являются электроны внешнего (n – уровня) и часть электронов внутренних ($n - 1$) и ($n - 2$) уровней. Этим и объясняется отличие в свойствах элементов главных и побочных подгрупп. Элементы побочных подгрупп (В подгрупп) составляют три вставные декады d –элементов 21(Sc) – 30(Zn); 39(Y) – 48(Cd); 72(Hf) – 80(Hg) и начало 4–й вставной декады в незаконченном 7 –м периоде. К побочным подгруппам также относятся элементы f - электронного семейства - лантаноиды и актиноиды.

5. Отличие в строении атома обуславливает различие в свойствах элементов разных подгрупп. Например, у галогенов на внешнем уровне - 7

электронов (VII A группа), а у элементов подгруппы марганца (VII B группа) - 2 электрона на внешнем уровне и 5 электронов на d – подуровне ($n-1$) уровня. Галогены - типичные неметаллы, элементы подгруппы марганца в основном проявляют металлические свойства. Но у них есть и общие признаки. Они могут максимально выделять 7 электронов на образование химических связей в молекулах. Только у элементов подгруппы марганца 2 электрона при этом выделяются с внешнего (n) уровня и 5 электронов с ($n-1$) уровня, а у галогена, например, хлора, все 7 электронов - с внешнего n - уровня. Сходство элементов главных и побочных подгрупп заключается в величине проявляемой максимальной валентности. Таким образом, номер группы указывает на максимально возможное число электронов, которые могут участвовать в образовании валентных связей.

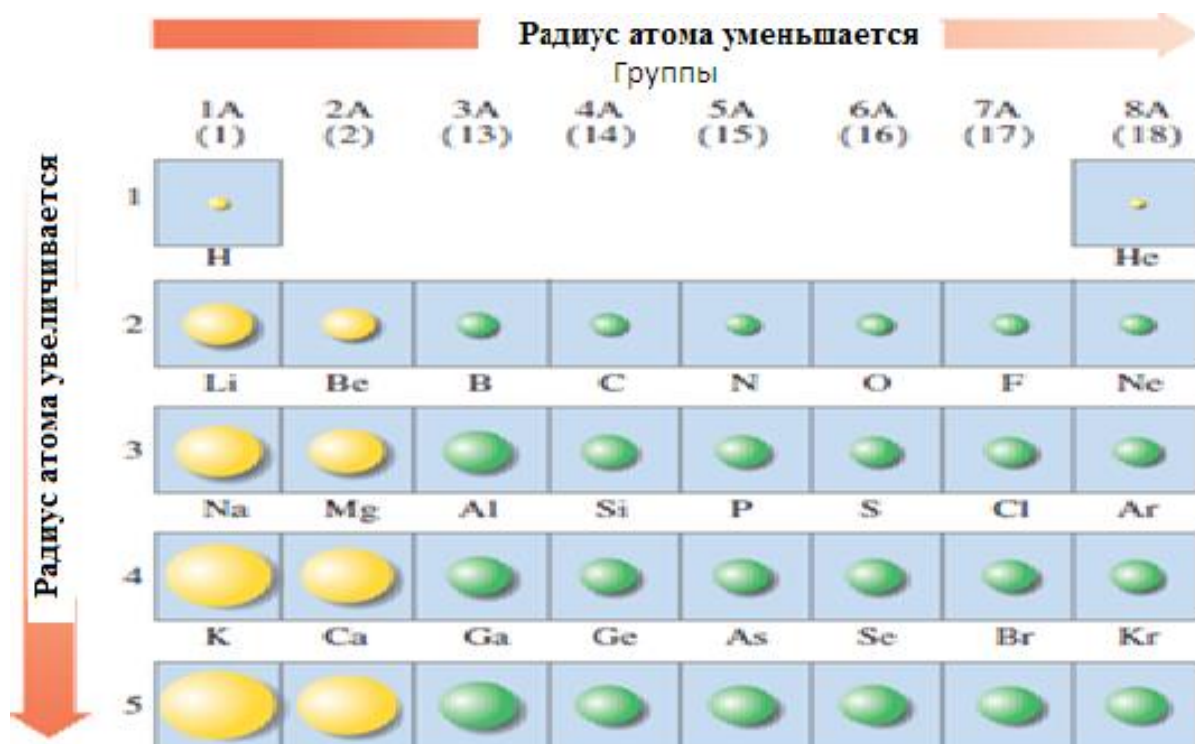
6. Элементы подгрупп IVA - VIIA - могут иметь несколько значений валентности, так как количественной мерой валентности в обменном механизме метода валентных связей считают число неспаренных электронов у атома в основном или возбужденном состоянии атома. В отличие от элементов главных подгрупп, элементы побочных подгрупп в большинстве соединений не проявляют высшую валентность, равную номеру группы. Элементы главных A подгрупп в соединениях с кислородом проявляют, как правило, высшее значение валентности, а в соединениях с водородом высшая валентность достигается только для элементов подгрупп IA - IV A; для элементов подгрупп VA – VIIA их валентность в соединениях с водородом уменьшается от 3 до 1.

1.2.3. Периодичность свойств элементов в таблице

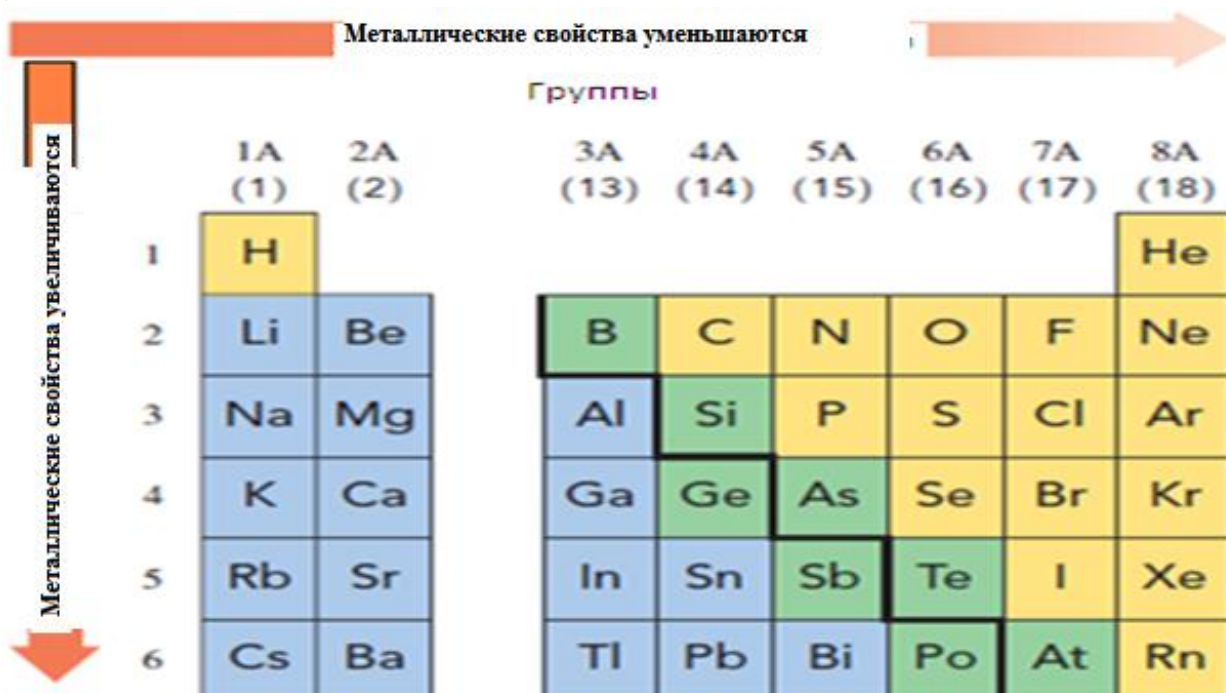
Так как электронное строение элементов изменяется периодически, то соответственно периодически изменяются и свойства элементов, определяемые их электронным строением, такие как размеры атомов, энергия ионизации, окислительно-восстановительные и другие свойства.

Атомные радиусы. Важнейшей характеристикой атома является его размер, однако вследствие вероятностного характера нахождения электронов на энергетических уровнях и подуровнях и волновой природы их движения размеры атома не могут быть точно определены.

В качестве радиуса атома принимается эффективный радиус, т.е. расстояние от ядра атома до области максимальной плотности внешней электронной орбитали. Атомные радиусы изменяются периодически по мере увеличения заряда ядра.



В периодах для элементов главных подгрупп металлические свойства уменьшаются, а неметаллические свойства увеличиваются с возрастанием порядкового номера элемента, так как радиусы атомов в этом направлении уменьшаются.



В периодах слева направо энергия ионизации увеличивается с увеличением заряда ядра атома и с уменьшением их радиусов, т.е. металлические свойства в пределах периода слева направо ослабевают. У d – элементов энергия ионизации сравнительно мало изменяется при переходе от одного элемента к другому.

Сродство к электрону. Неметаллы характеризуются способностью присоединять электроны с образованием отрицательных ионов, выделяющаяся при этом энергия называется *сродством к электрону*. У неметаллов тем больше энергия сродства к электрону, чем ближе элемент находится к концу периода, т.е. неметаллические свойства в пределах периода увеличиваются с возрастанием порядкового номера элемента. Для элементов главных подгрупп сверху вниз энергия сродства к электрону уменьшается и неметаллические свойства соответственно ослабевают.

Электроотрицательность (ЭО) – это способность атома данного элемента оттягивать на себя электронную плотность по сравнению с другими атомами, входящими в состав данного соединения. Электроотрицательность элементов увеличивается в пределах периодов слева направо и уменьшается в пределах главных подгрупп сверху вниз. Таким образом, самыми электроотрицательными элементами в ПС являются типичные неметаллы (элементы VII А подгруппы). Часто для удобства пользуются величиной относительной электроотрицательности.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Связь между расположением элементов в таблице и их биологической активностью

В организме человека можно найти все химические элементы, вплоть до золота, а также, к сожалению, и элементы радиоактивного распада. Из 94 встречающихся в природе элементов, 60 обнаружено в организме человека. Без элементов «таблицы Менделеева» не возможна жизнь, их недостаток и избыток в организме человека приводит к тяжелым патологическим состояниям. Все химические элементы организма делятся на две группы: *макро- и микроэлементы*. К макроэлементам относятся элементы, концентрация которых в организме более 0,001 %: кислород, углерод, водород (10,5 %), железо, калий (0,27 %), кальций (1,4 %), магний (0,04 %), натрий (0,26

%), азот, сера, фосфор, хлор. Углерод, водород, кислород, азот, фосфор и сера – это элементы, которые иногда называют «китами химии», «элементами жизни». Из атомов этих элементов построены не только белки, но и вся природа вокруг нас. К *микроэлементам* относят элементы, доля которых в организме составляет от 0,001 до 0,000001 %. Это цинк, йод, кобальт, хром, медь и др. Элементы, концентрация которых в организме меньше чем микроэлементов относят к группе *следовых* (т.е. в организме обнаружены его следы). Это селен, бор, серебро, золото и др. 15 химических элементов (железо, йод, медь, цинк, кобальт, хром, молибден, никель, ванадий, селен, марганец, мышьяк, кремний, литий) признаны *эссенциальными*, т.е. жизненно необходимыми. Макро и микроэлементы образуют органические и минеральные вещества организма. Минеральные вещества, наряду с белками, углеводами и витаминами, являются жизненно важными компонентами пищи человека и необходимы для построения структур живых тканей, для биохимических и физиологических процессов, лежащих в основе жизнедеятельности организма. Минеральные вещества создают определенное осмотическое давление крови и тканей, участвуют в процессе диффузии и переносе газов крови и т.п. Мощное воздействие микроэлементов на физиологические процессы объясняется тем, что они входят в состав так называемых акцессорных веществ: дыхательных пигментов, витаминов, гормонов, ферментов, а также коферментов, участвующих в регуляции жизненных процессов. Микроэлементы влияют на направленность действия ферментов и их активность. Биологическая активность элементов в живых организмах определяется положением их в периодической системе, т.е. зависит от строения атомов элементов. Так, с нарастанием атомной массы S-элементов I и II групп увеличивается их токсичность и уменьшается %-ное содержание в организме.

Установлены две зоны действия микроэлементов. Одна из них – *зона биотического действия* – обнаруживается при условии применения микроэлементов в концентрациях, близких к тем, в которых они содержатся в организме при нормальных условиях внешней среды. Для Cu, Zn, Cd, I и некоторых других были установлены концентрации (из расчета на чистый металл) в пределах 0,5-100 мкг/кг. Именно в таких биотических дозах микроэлементы проявляют биологическую активность. Другая *зона токсикофармакологического действия* – обнаруживается при применении микроэлементов в количествах, значительно превышающих биотические концентрации. В этом случае микроэлементы преодолевают сопротивление физиологических барьеров путем их «функциональной поломки» и, проникая

в больших количествах, вызывают не биотический, а токсический эффект. Т.е., микроэлементы требуются для всех организмов лишь в оптимальных количествах. Длительный дефицит или, напротив, избыток какого-либо элемента ведет к нарушению обмена веществ и заболеваниям, поэтому особое значение приобретает сбалансированность питания по минеральному составу.

1.2.4. Строение молекул и типы химической связи

При химических реакциях заряд ядра и внутренние электронные уровни атомов не изменяются. Химическая связь осуществляется в основном так называемыми *валентными электронами*, находящимися на внешних



электронных уровнях (или на внутренних незавершенных d и f – подуровнях), взаимодействующих атомов с ядрами этих атомов. В зависимости от характера распределения валентных электронов в веществе различают четыре основных типа химической связи: ковалентную, ионную,

водородную и металлическую.

Ковалентная связь

В слове "ковалентная" приставка "ко-" означает "совместное участие", а "валента" в переводе на русский – сила, способность. В данном случае имеется в виду способность атомов связываться с другими атомами

Ковалентная связь может быть образована по:

- обменному механизму;
- донорно-акцепторному механизму.

Обменный механизм образования ковалентной связи - это когда при образовании общей электронной пары каждый из атомов предоставляет в совместное пользование по одному электрону



При образовании ковалентной связи атомы объединяют свои электроны в общую *молекулярную орбиталь*, которая формируется из атомных оболочек отдельных атомов. Рассмотрим возникновение ковалентной связи на примере образования молекулы водорода из двух атомов водорода: $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$.

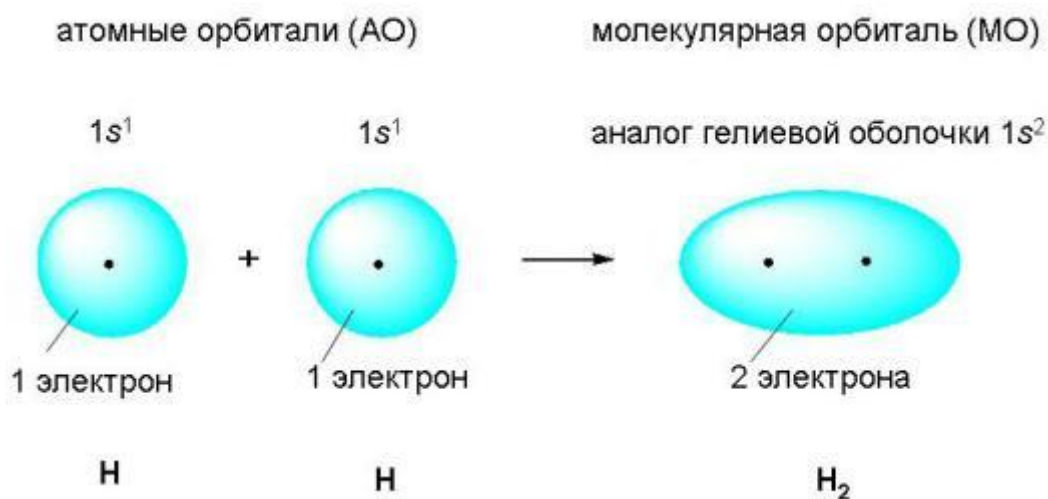
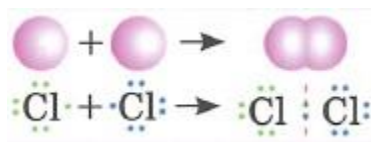


Рисунок 1.2.4.1. Возникновение ковалентной связи при образовании молекулы водорода из двух атомов водорода.

Электронные оболочки атомов водорода (с одним s-электроном у каждого атома) сливаются в общее электронное облако (молекулярную орбиталь), где оба электрона обобществляются. Когда электронные оболочки двух атомов водорода сближаются и образуют новую, теперь уже молекулярную электронную оболочку, эта новая оболочка подобна *завершенной* электронной оболочке атома благородного газа гелия ($1s^2$). Завершенные оболочки устойчивее чем незавершенные. Таким образом, суммарная энергия новой системы – молекулы водорода – оказывается гораздо ниже суммарной энергии двух несвязанных атомов водорода. Избыток энергии при этом выделяется в виде теплоты.

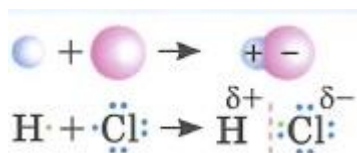
Атомы хлора в молекуле приобретают молекулярную оболочку, похожую на завершенную оболочку *атома* аргона ($\dots 3s^2 3p^6$).



Ковалентную связь образует только пара электронов, находящаяся между атомами. Она называется *поделенной парой*. Остальные пары электронов называют *неподеленными парами*. Они заполняют оболочки и не принимают участие в связывании.

Условием образования химической связи является уменьшение потенциальной энергии системы взаимодействующих атомов. Чем прочнее химическая связь, тем больше энергии нужно затратить для ее разрыва. Поэтому *энергия разрыва связи служит мерой ее прочности*.

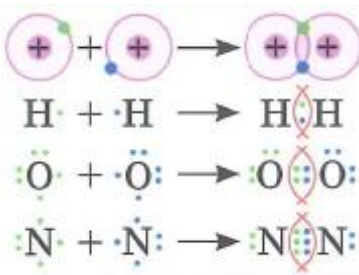
Ковалентная связь может быть образована атомами одного и того же элемента или атомами разных элементов, близких по значению ЭО (разница ЭО 0 - 0,4) и тогда она *неполярная*. неполярная ковалентная связь осуществляется в молекулах H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , Br_2 , PH_3 и др. Ковалентная связь может быть образована атомами разных элементов, отличающимися по значению ЭО (разница ЭО 0,5 - 1,5) и тогда она *полярная*; например: H_2O , NF_3 , HCl , HBr и др.



В зависимости от числа электронов, участвующих в образовании связи различают *одинарную, двойную и тройную связь*.

Одинарная связь - это ковалентная связь, образованная одной общей электронной парой.

Двойная, и тройная связь - это ковалентные связи, образованные двумя или тремя электронными парами.

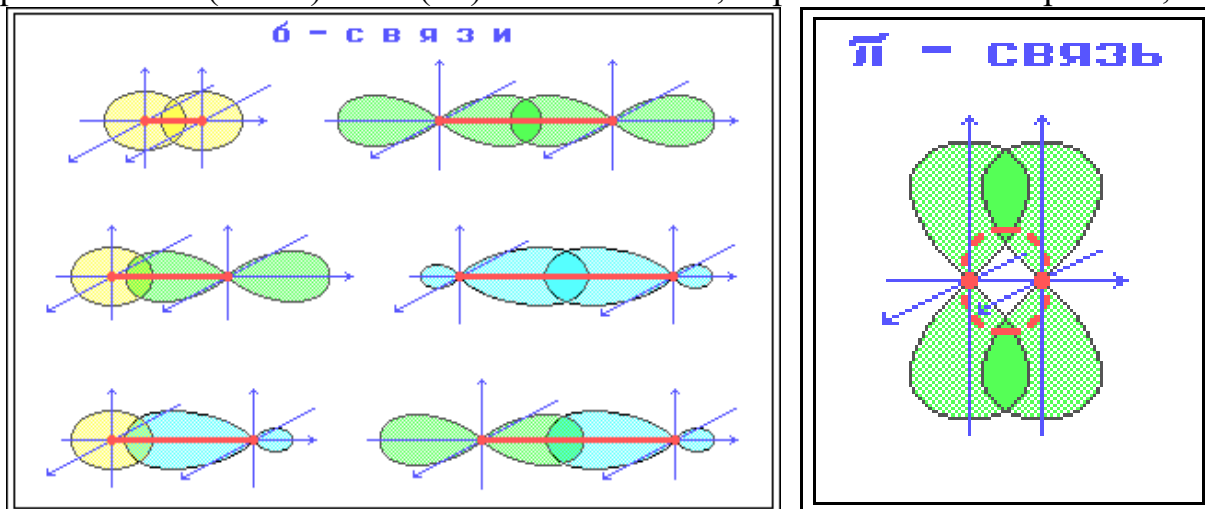


Ковалентная связь характеризуется насыщенностью и пространственной направленностью.

Насыщаемость ковалентной связи обусловлена ограничением числа валентных электронов, находящихся на внешних оболочках, участвующих в образовании ковалентной связи.

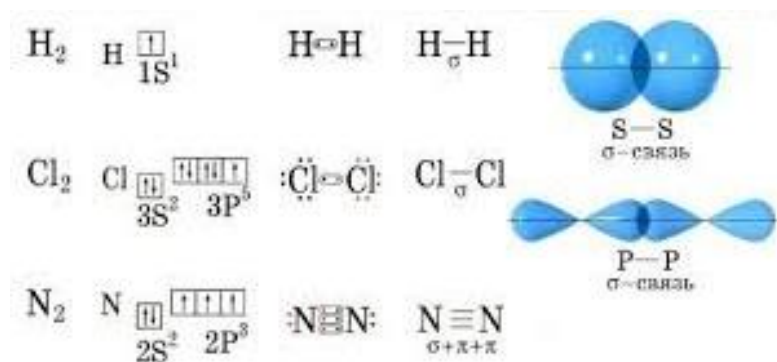
Направленность ковалентной связи. Так как атомные орбитали пространственно ориентированы, то перекрывание электронных облаков происходит по определенным направлениям, что и обуславливает направленность ковалентной связи.

В зависимости от способа перекрывания и симметрии образующегося облака различают σ (сигма) – и π (пи) – связи. Связь, образованная электронами,

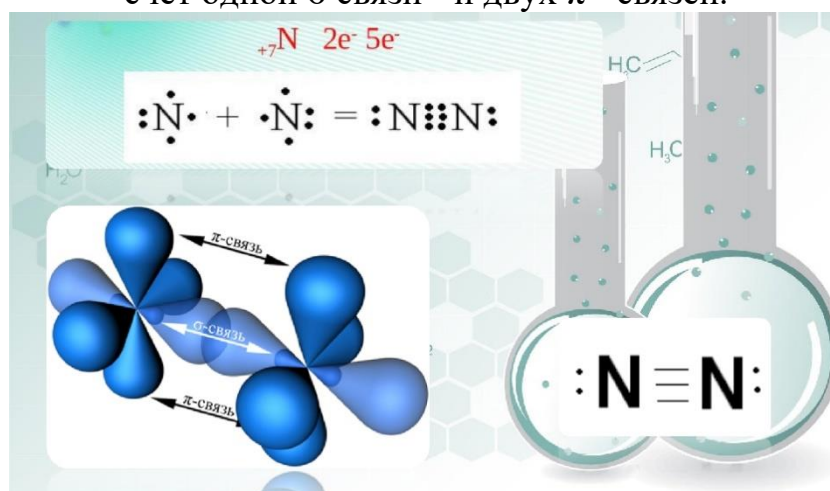


орбитали которых дают наибольшее перекрывание по линии, соединяющей центры атомов, называется сигма – связью. σ - связь образуется при перекрывании электронных орбиталей, расположенных по линии, соединяющей центры атомов. Связь, образованная электронами, орбитали которых дают наибольшее перекрывание по обе стороны от линии, соединяющей центры атомов, называется π - связью.

В молекуле водорода H_2 и хлора Cl_2 одинарная связь между атомами водорода и атомами хлора реализуется за счет одной σ связи:

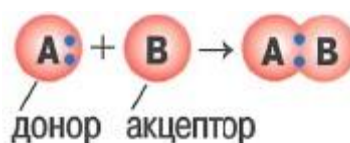


В молекуле азота $\text{N} \equiv \text{N}$ тройная связь между атомами азота реализуется за счет одной σ связи - и двух π - связей.

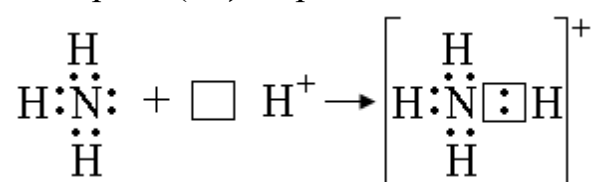


Донорно-акцепторный механизм

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи - это когда при образовании общей электронной пары один из атомов (донор) дает в общее пользование электронную пару, а другой (акцептор) предоставляет свободную орбиталь



Например, в молекуле аммиака (NH_3) азот имеет неподеленную пару электронов, а у катиона водорода (H^+) s-орбиталь свободна:

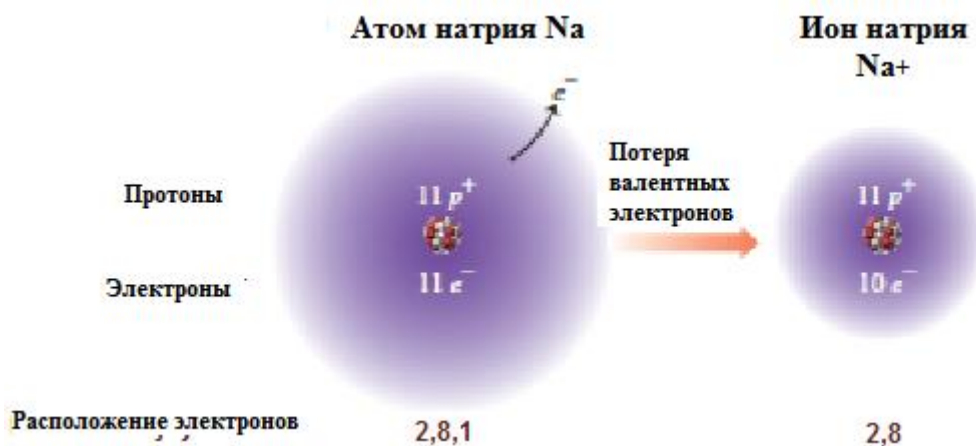


При достаточном сближении молекулы аммиака и катиона водорода возникает ковалентная связь с образованием катиона аммония $[\text{NH}_4]^+$. Следует подчеркнуть, что в образовавшемся катионе аммония все четыре связи N-H равноценны, не различимы, и не зависят от первоначального происхождения.

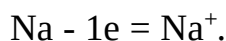
Ионная химическая связь

Ионная связь - химическая связь, образованная в результате взаимного электростатического притяжения противоположно заряженных ионов, при котором устойчивое состояние достигается путем полного перехода общей электронной плотности к атому более электроотрицательного элемента. Чисто ионная связь есть предельный случай ковалентной связи. Ионная связь возникает в случае большой разности ЭО атомов, например, между катионами s – металлов первой и второй групп периодической системы и анионами неметаллов VIA и VIIA групп (LiF , NaCl , CsF и др.). В отличие от ковалентной связи, ионная связь не обладает направленностью. Это объясняется тем, что электрическое поле иона обладает сферической симметрией, т.е. убывает с расстоянием по одному и тому же закону в любом направлении. Поэтому взаимодействие между ионами независимо от направления. Взаимодействие двух ионов противоположного знака не может привести к полной взаимной компенсации их силовых полей. В силу этого у них сохраняется способность притягивать ионы противоположного знака и по другим направлениям. Следовательно, в отличие от ковалентной связи, ионная связь характеризуется также ненасыщаемостью.

Рассмотрим образование ионной связи на примере хлорида натрия. Электронная конфигурация атома натрия $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

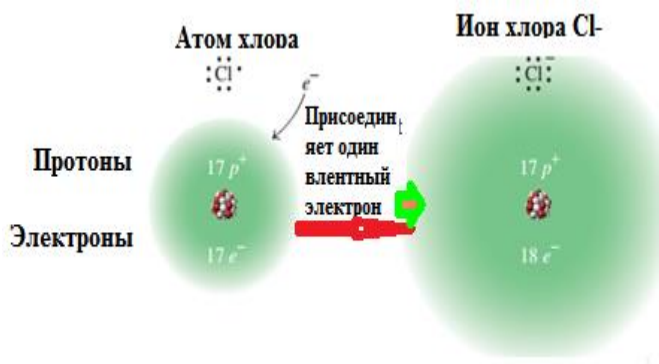


Он легко отдает электрон с внешнего подуровня ($3s^1$) и превращается в положительно заряженный ион

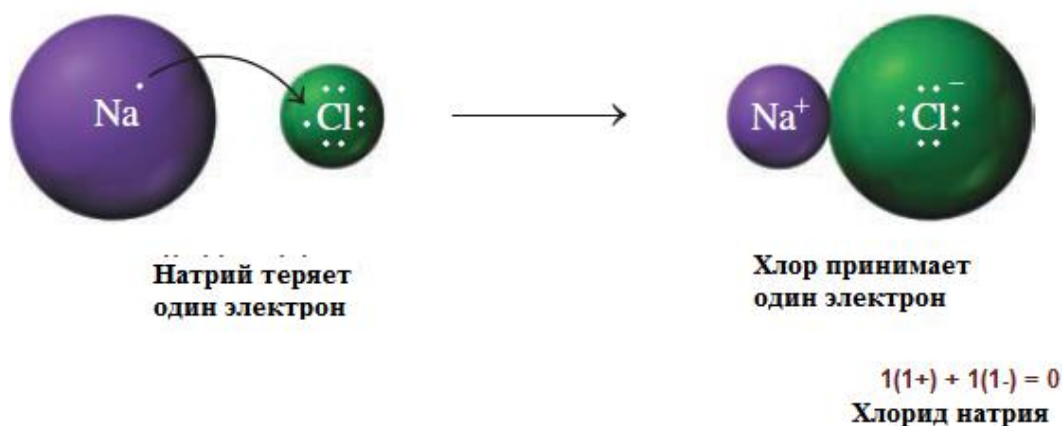
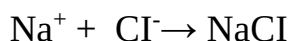


Электронная конфигурация атома хлора $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

Хлор легко принимает один электрон и превращается в отрицательный ион



За счет электростатического притяжения противоположно заряженных ионов образуется ионная связь.

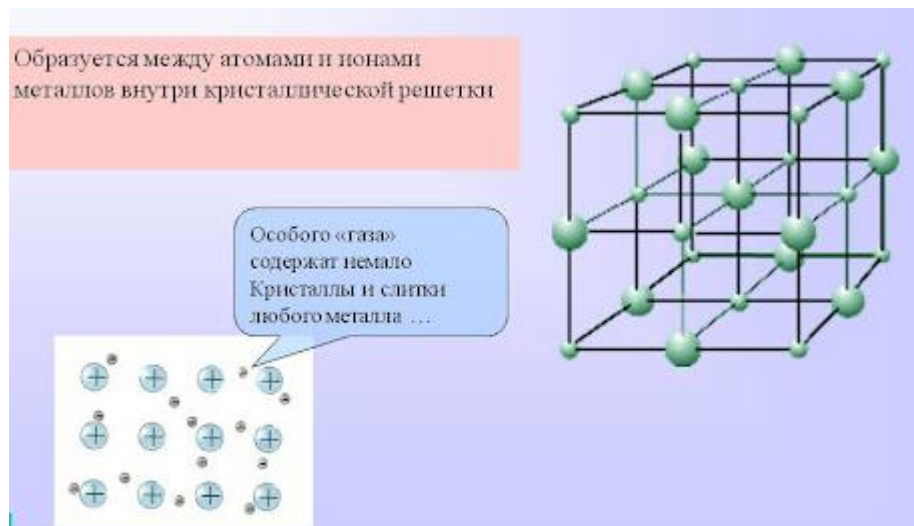


Отсутствие у ионной связи направленности и насыщенности обуславливает склонность ионных молекул к ассоциации. Все ионные соединения в твердом состоянии имеют ионную кристаллическую решетку, в которой каждый ион окружен несколькими ионами противоположного знака. При этом все связи данного иона с соседними ионами равноценны.

Металлическая связь

Металлы характеризуются рядом особых свойств: электро- и теплопроводностью, ковкостью и пластичностью, металлическим блеском. Эти специфические свойства металлов можно объяснить особым типом химической связи, получившей название металлической. У большинства металлов на внешнем электронном уровне имеется значительное число вакантных орбиталей и малое число электронов. Поэтому энергетически более

выгодно, чтобы электроны не были локализованы, а принадлежали всему металлу. В узлах решетки металла находятся положительно заряженные ионы, которые погружены в электронный “газ”, распределенный по всему металлу:

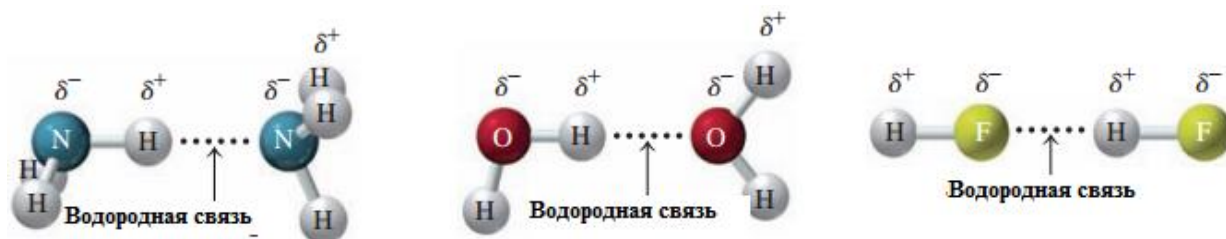


Таким образом, валентные электроны у металлов не локализованы. Между положительно заряженными ионами металла и нелокализованными электронами существует электростатическое взаимодействие, обеспечивающее устойчивость вещества. Энергия этого взаимодействия является промежуточной между энергиями ковалентных и молекулярных кристаллов. Поэтому элементы с чисто металлической связью (s – и p – металлы) характеризуются относительно высокими температурами плавления и твердостью. 50 Наличие электронов, которые свободно могут перемещаться по объему кристалла, и обеспечивает специфические свойства металлов. Металлическая связь – результат перекрывания делокализованных орбиталей атомов, сближающихся между собой в кристаллической решетке металла.

Водородная связь

Водородная связь – особый тип межмолекулярного взаимодействия. Атомы водорода, которые ковалентно связаны с атомом элемента, имеющего высокое значение электроотрицательности (чаще всего F, O, N, а также Cl, S и C), несут на себе относительно высокий эффективный заряд. Вследствие этого такие атомы водорода могут электростатически взаимодействовать с атомами указанных элементов. Так, атом Hδ+ одной молекулы воды ориентируется и соответственно взаимодействует (что показано тремя точками) с атомом Oδ- другой молекулы воды: В твердой воде (лед) каждый атом O тетраэдрически

окружен четырьмя атомами Н (два из них связаны ковалентно, два других – электростатически); получается соответствующая кристаллическая решетка льда. В жидкой воде практически отсутствуют свободные молекулы H_2O , которые за счет электростатического взаимодействия указанного типа объединяются в агрегаты. Связи, образуемые атомом Н, находящимся между двумя атомами электроотрицательных элементов, называются водородными: $\delta^- \delta^+ \delta^- \text{N} - \text{H} \cdots \text{N}$.



Энергия водородной связи значительно меньше энергии обычной ковалентной связи (150 – 400 кДж/моль). Для соединений фтора она достигает порядка 40 кДж/моль. Однако этой энергии достаточно, чтобы вызвать ассоциацию молекул соответствующих соединений в жидком состоянии, например, в жидком фтороводороде HF . Длина водородной связи также меньше длины ковалентной связи. Так в полимере $(\text{HF})_n$ длина связи $\text{F} - \text{H} = 0,092 \text{ нм}$, а связи $\text{F} \cdots \text{H} = 0,14 \text{ нм}$. У воды длина связи $\text{O} - \text{H} = 0,096 \text{ нм}$, а связи $\text{O} \cdots \text{H} = 0,177 \text{ нм}$. Образование межмолекулярных водородных связей приводит к существенному изменению свойств веществ: повышению вязкости, диэлектрической постоянной, температур кипения и плавления.

Ситуационные задачи

1. Вода является уникальным растворителем. В организме человека Укажите тип химической связи в молекуле и между молекулами воды. 2 . Магний необходим для нормальной жизнедеятельности организма. Укажите тип химической связи в молекуле хлорида магния, оксида магния и фторида магния. *Ответ: ионный.*

3. Недостаток кальция в организме приводит к рахиту у детей и остеопорозу у взрослых. В какой группе и в каком периоде периодической системы находится кальций? Какие электроны участвуют при образовании связи?

Ответ: Во 2 группе, 4 периоде. $4s^2$ электроны.

4. Напишите электронные формулы внешних электронных уровней атомов $_{13}\text{Al}$ и $_{17}\text{Cl}$. Один атом алюминия и три атома хлора дают соединение, в котором атомы

этих элементов приобретают завершённые оболочки инертных газов. Какие это инертные газы? *Ответ: аргон и неон.*

Тестовые вопросы

1. Укажите молекулы, у которых электронов больше, чем нейтронов

A. LiH; Б. SiH₄; В. HF; Г. H₂O

2. Расположите молекулы в порядке возрастания суммы электронов, протонов, нейтронов.

1. NH₃ 2. NO 3. N₂H₄ 4. HNO₃ 5. CH₃NH₂

A. 1, 2, 5, 3, 4; Б. 4, 2, 5, 3, 1; В. 1, 3, 5, 2, 4; Г. 4, 3, 5, 2,

3. Атом элемента содержит 45 нейтронов, что составляет 56,25% атомной массы элемента. Найдите, число протонов, электронов, порядковый номер элемента и его атомную массу.

A. 40: 40: 45: 85; Б. 38: 38: 38: 85; В. 35: 35: 35: 80; Г. 40: 40: 45: 45

4. Согласно правилу Паули

A. на уровне не может быть более двух электронов;

Б. на уровне не может быть менее двух электронов;

В. на орбитали не может быть менее двух электронов;

Г. на орбитали не может быть более двух электронов

5. Число неспаренных электронов в основном состоянии атома серы равно

A. 6; Б. 4; В. 2; Г. 0

6. Число энергетических подуровней, которые полностью заняты электронами в атоме меди, составляет:

A. 6; Б. 3; В. 4; Г. 5

7. Высшая валентность и высшая степень окисления атомов элементов второго периода равна соответственно:

A. VII и +7; Б. VI и -7; В. IV и +5; Г. IV и +7

8. Если бы в природе нуклиды хлор-35 и хлор-37 присутствовали в равных химических количествах, то относительная атомная масса элемента хлор была бы:

A. 35,5; Б. 36,5; В. 36,0; Г. 35,0

9. Укажите характер изменения кислотных свойств в ряду веществ H_2SO_4 , H_2SeO_4 , H_2TeO_4 :

- А. уменьшаются;
- Б. сначала увеличиваются, затем уменьшаются;
- В. увеличиваются;
- Г. сначала уменьшаются, затем увеличиваются

10. Выберите верное утверждение:

- А. число простых веществ НЕ равно числу химических элементов;
 - Б. высшая степень окисления в ряду С, N, О, F уменьшается;
 - В. все металлы являются s-элементами;
 - Г. пять элементов неметаллов имеют электронную конфигурацию внешнего электронного слоя s^2p^3 .
-
-

Глава 1.3. Ядерная химия

С интенсивным развитием создания современных диагностических приборов создаются широкие возможности для установления и наблюдения



динамики развития заболеваний нервной системы, головного мозга, онкологии, сердечно-сосудистой системы и др. Для многих заболеваний, в частности болезней сердца на ранней стадии развития отсутствуют внешние явные признаки. В недавнем прошлом болезни сердца диагностировали по частоте сердечных ударов, ритму работы и

другим неявным признакам, по результатам электрокардиограммы, по рентгенограмме конфигурации сердца. Особенно при диагностике врождённых пороков сердца работали почти вслепую и окончательный диагноз устанавливали только после открытой операции на сердце. Развитие ядерной медицины, диагностические процедуры приобрели современный характер, что позволило ставить точный диагноз и проводить пути лечения сердечных заболеваний целенаправленно, сводя к минимуму необходимость хирургических операций на сердце.

1.3.1. Развитие ядерной медицины и её задачи

С получением в 1934 году искусственных радиоактивных изотопов начала развиваться область радиационной медицины. В 1937 году первый радиоактивный изотоп был использован для лечения человека с лейкемией в Калифорнийском университете в городе Беркли. Основные успехи в использовании радиоактивности в медицине были достигнуты в 1946 году, когда радиоактивный изотоп йода был успешно использован для диагностики функции щитовидной железы и для лечения гипертиреоза и рака щитовидной железы. Радиоактивные вещества в настоящее время используются для получения изображения органов таких, как печень, селезенка, щитовидная железа, почки, головной мозг, а также для обнаружения болезней сердца. На сегодняшний день процедуры в области ядерной медицины могут дать информацию о деятельности и структуре каждого органа в организме, что

позволяет диагностировать и проводить лечение заболеваний на ранней стадии.

В радиологии для осмотра больных используют компьютерную томографию (КТ), магнитно-резонансную томографию (МРТ), мультиспиральную компьютерную томографию (МСКТ), позитронно-эмиссионную томографию (ПЭТ) и др. В организм больного могут вводиться такие радиоактивные индикаторы как технеций-99m, иод-131, галлий-67, фтор-18 и другие. От них исходят радиоактивные лучи, которые улавливаются детектором и выдаётся двух- или трёхмерное изображение конфигурации исследуемых органов или создаётся возможность наблюдения процесса доставки крови к сердечным мышцам.

1.3.2. Ядерные реакции

Процессы, идущие с изменением состава ядер атомов и приводящие к образованию ядер новых элементов называются **ядерными реакциями**. Ядерные реакции проходят как в природе, так и искусственным образом. Природные ядерные процессы происходят при распаде радиоактивных элементов.

Природные радиоактивные элементы:

84Po	86Rn	87Fr	88Ra	89Ac	90Th	91Pa	92U	93Np

Искусственные радиоактивные элементы:

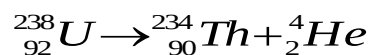
43Tc (1937 лет)	61Pm(1940 лет)	85At (1940 лет)	Элементы с №№ 94-109

Радиоактивные элементы, испуская три вида излучения - α -, β -, γ - лучи, превращаются в ядра других элементов. **Радиоактивность** – это свойство ядер нестабильных изотопов превращаться в ядра стабильных изотопов с выделением радиоактивной энергии. Радиоактивное излучение делят на 3 типа: альфа (α), бета (электронное - β^- и позитронное β^+), и электромагнитное гамма (γ) излучение. Изотоп излучающий радиоактивность называется радиоактивным изотопом. При излучении в ядре изменяется количество протонов, а это свидетельствует о превращении одного типа атомов в другой тип атомов. Общую схему ядерных реакций можно представить следующей схемой:

Радиоактивное ядро $\rightarrow$ Новое ядро + Тип излучения (α , β^+ , β^- , γ)

Альфа – распад. Испуская излучение, неустойчивое ядро превращается в более стабильное ядро, с более низким значением энергии. Один тип излучения состоит из альфа-частиц. Альфа-частица идентична ядру атома гелия. Ядро атома гелия имеет два протона и два нейтрона. Альфа-частица имеет массовое число 4, с атомным номером 2, и зарядом 2+. Она обозначается греческой буквой α или символ ядра гелия. Альфа излучение обладает высокой ионизирующей способностью и преодолевает препятствия толщиной 0,01мм. При α – распаде массовое число радиоактивного ядра уменьшается на 4 единицы и атомный номер уменьшается на 2 единицы.

Например, уран-238 распадается с излучением альфа-частицы и образованием нового изотопа с массовым числом 234. Исходный изотоп с атомным номером 92 превращается в ядро изотопа тория с атомным номером 90:



Бета-распад. Бета-частицы – это частицы с высокой энергией, с зарядом -1 ($z = -1$), с проникающей способностью в 0,01 м. Так как его масса намного меньше массы протона массу бета-частицы принимают равной нулю ($m=0$). Обозначается бета-частица греческой буквой β , или символом электрона (e^-), у которого заряд равен -1 ($z = -1$), массовое число равно нулю. Бета – частица по всем характеристикам идентична электрону и образуется, когда нейтрон в неустойчивом ядре превращается в протон.

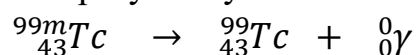
Позитрон, похож на бета-частицу, но имеет положительный заряд +1, с массовым числом равным 0. Он обозначается символом β^+ имеет массу равную нулю с зарядом +1. Позитрон образуется в неустойчивом ядре, когда протон превращается в нейтрон. Позитрон является примером антиматерии (термин, используемый в физике, для описания частицы, заряженной противоположно электрону). Когда электрон и позитрон сталкиваются, их микроскопические массы полностью превращаются в энергию в виде гамма-лучей.

При β – распаде порядковый номер элемента увеличивается на одну единицу без изменения массового числа:



Гамма-излучение. Гамма-лучи – это излучение высокой энергии, и высвобождается, когда неустойчивое ядро претерпевает перегруппировку его частиц, с образованием более стабильного изотопа, с более низкой энергией. Гамма-лучи часто излучаются наряду с другими видами излучения. Гамма-луч обозначается греческой буквой γ . Поскольку гамма-лучи представляют собой энергию, при их изображении они записываются как частицы, не имеющие ни массы, ни заряда.

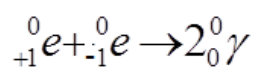
Источников гамма-излучения не так уж много. Но в большинстве случаев они образуются одновременно с альфа- и бета- излучением. В рентгенологии применяется изотоп технеция (Tc). Неустойчивый изотоп технеция записывается с обозначением буквы m при атомной массе, например технеций-99m, Tc-99m или $^{99m}_{43}\text{Tc}$. При таком виде излучения выделяются гамма-лучи и образуется устойчивый изотоп.



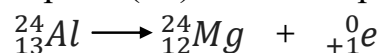
Гамма-лучи являются удобными для использования в диагностике, так как они обладают большим проникающим действием через внутренние органы.

1.3.3. Позитронная эмиссия

Позитроны - частицы, с зарядом +1 ($z = +1$) и массовым числом равным нулю, обладающие большой проникающей способностью, действуют через препятствия толщиной 0,1м. В позитронной эмиссии, протоны ядра неустойчивого изотопа превращаются в нейтроны. Позитрон является античастицей электрона. При столкновении электрона и позитрона, их микроскопические массы полностью переходят в энергию в виде гамма-частиц.



В ядре остаётся нейтрон, при этом позитрон покидает ядро. В ядерной реакции с позитронной эмиссией масса радиоактивного ядра равна массе нового ядра. Несмотря на это порядковый номер элемента уменьшается на 1 единицу, что свидетельствует о превращении ядра одного элемента в ядро другого элемента (трансмутация). Например, ядро алюминия-24 подвергается позитронной эмиссии и образуется ядро магния-24. Сумма зарядов магния (12) и позитрона (1+) даёт номер элемента алюминия (13).

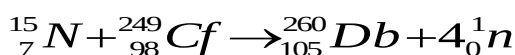


1.3.4. Получение радиоактивных изотопов

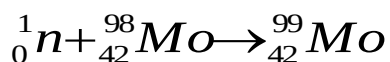
В настоящее время большинство радиоактивных изотопов получают в небольших количествах из обычных нерадиоактивных изотопов. Такой процесс называется трансмутацией. При этом стабильный изотоп подвергается бомбардировке элементарными частицами (альфа-частицы, протоны, нейтроны, мелкие ядра). Одна из этих частиц поглощается стабильным ядром и превращается в ядро нестабильного изотопа, в некоторых случаях выделяется ещё одна радиоактивная частица.



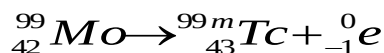
Все элементы с порядковым номером выше 92 могут быть получены бомбардировкой элементарными частицами. Большинство из них получают в очень малых количествах, имеют очень малый период полураспада и исследовать их свойства представляет трудности. Например, при бомбардировке Калифорния-249 Азотом-15, образуется Дубний-260 и выделяется 4 нейтрона:



При исследовании опухолей мозга, болезней печени и селезёнки и других диагностических процедур в радиационной медицине частенько используют Технеций-99m. Сначала получают молибден-99 бомбардировкой молибдена-98 нейтроном:

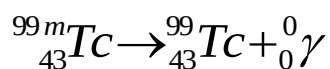


Затем молибден-99 распадается с образованием метастабильного изотопа технеция-99m:



Многие радиологические лаборатории имеют малые генераторы превращающие молибден-99 в технеций-99m.

В свою очередь радиоизотоп технеций-99m распадается с образованием стабильного технеция-99 и гамма-лучей, которые часто используются для диагностики заболеваний внутренних органов.



В таблице 1.3.4.1. приведены типы излучений, образующиеся в ядерных реакциях.

Таблица 1.3.4.1 Виды радиации

Виды радиации	Знак		Изменения в ядре	Масса	Заряд
Альфа-частица	α	${}^4_2\text{He}$	Два протона и два нейтрона в совокупности образуют альфа-частицу	4	2+
Бета-частица	β	${}^0_{-1}e$	Нейтрон превращается в протон и выделяется электрон	0	1 -
Позитрон	β^+	${}^0_{+1}e$	Протон превращается в нейтрон и выделяется позитрон	0	1 +
Гамма-луч	γ		Испускается энергия и ядро приобретает стабильность	0	0
Протон	p	${}^1_1p$	Выделяется протон	1	1 +
Нейтрон	n	${}^1_0n$	Выделяется нейтрон	1	0

1.3.5. Биологические эффекты от радиации

Когда излучение поражает молекулу оно на своем пути отбрасывает электроны и образуются нестабильные ионы. Если это ионизирующее излучение проходит через тело человека, оно может взаимодействовать с молекулами воды, и захватывать электроны воды, превращая их в ионы H_2O^+ , что может привести к нежелательным химическим реакциям. Клетками, наиболее чувствительными к радиации являются те, в которых происходит быстрое деление - костный мозг, кожа, половые органы, и кишечной тракт, а также все клетки растущих детей. Поврежденные клетки могут утратить способность производить необходимые материалы. Например, если радиация поражает клетки костного мозга, эритроциты перестают образовываться. Если

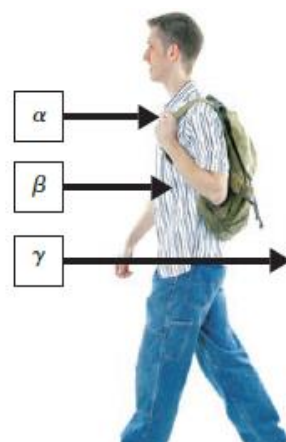


Рисунок 1.3.5.1. Разные виды радиации на разном расстоянии воздействуют на тело человека.

повреждены клетки спермы, яйцеклеток или клетки плода, результатом являются врожденные дефекты. В противоположность этому, клетки нервов, мышц, печени, а также кости у взрослых гораздо менее чувствительны к радиации, потому что в них не происходит деление клеток. Раковые клетки являются еще одним примером быстро делящихся клеток. Поскольку раковые клетки очень чувствительны к радиации, большие дозы радиации используются, чтобы уничтожить их. Нормальные ткани, которые окружают раковые клетки, делятся с меньшей скоростью, и меньше страдают от воздействия излучения. Тем не менее, излучение может вызвать злокачественные опухоли, лейкемию, анемию и генетические мутации.

1.3.6. Защита от радиации

Технологи-радиологи, химики, врачи и медсёстры, которые работают с радиоактивными изотопами должны использовать надлежащую радиационную защиту. Правильное экранирование необходимо для предотвращения воздействия альфа-частиц, которые имеют самую большую массу и заряд.

Частицы излучения, прежде чем они сталкиваются с молекулами воздуха, проходят всего несколько сантиметров в воздухе и приобретают электроны, и становятся атомами гелия. Листок бумаги, одежда и наша кожа являются защитой от альфа-частиц. Стены лаборатории, верхняя одежда (пальто) и перчатки также обеспечат достаточную защиту. (Рисунок 1.3.6.1.). Тем не менее, если проглотить или вдохнуть альфа-излучатели, альфа-частицы, которые испускаются ими, могут привести к серьезным внутренним повреждениям.



Рисунок 1.3.6.1. Человек, работающий с радиоизотопами должен быть одет в защитную одежду и перчатки, а также защищён экраном.



Бета-частицы имеют очень малую массу и двигаются гораздо быстрее и дальше, чем альфа-частицы. Пролетая всего несколько метров через воздух, они могут пройти через бумагу и проникают далеко - на 4 - 5 мм вглубь ткани тела. От внешнего воздействия бета-частиц может загореться поверхность кожи, но они недостаточно активны, чтобы достичь внутренних органов. Тяжелая одежда, такие как лабораторные халаты и перчатки необходимы для защиты кожи от бета-частиц. Гамма-лучи преодолевают большие расстояния по воздуху и проходят через множество материалов, в том числе и через ткани организма. Поскольку гамма-лучи проникают так глубоко, воздействие гамма-лучей может быть чрезвычайно опасным. Только очень плотное экранирование, такие как свинец или бетон, остановят их. Шприцы, используемые для инъекций радиоактивных материалов, используют экранирование из свинца или тяжелых материалов, таких как вольфрам и полимерные композиты. При работе с радиоактивными материалами, медицинский персонал должен носить защитную одежду и перчатки и стоять за щитом. Могут быть использованы длинные щипцы, чтобы захватывать флаконы радиоактивных материалов, держа их подальше от рук и тела.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



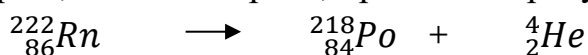
Радиация в нашем окружении

Много обсуждений вызывает факт присутствия газа радона в воздухе, насколько это опасно для окружающей среды и здоровья людей. Некоторые радиоактивные изотопы, такие как радий-226 встречается во многих местностях. Радий-226 выделяя альфа-частицу превращается в газ радон. Таким образом, земля и камни в домашних условиях выделяют из себя радон.



Радон вне дома менее опасен, поскольку он распространяется в дисперсии воздуха. Тем не менее, радиоактивный источник расположенный под полом, проникает через щели пола и отравляет комнаты. У человека, который работал или жил в таких местах и вдыхал

радон, в легких происходит альфа-распад радона-222 и образуется полоний-218, который, в свою очередь, приводит к раку легких.



ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Радиация и продукты питания

Основными проблемами здравоохранения многих стран являются отравления от пищи зараженной патогенными бактериями такими как сальмонелла, дифтерия, кишечная палочка. По сведениям центра контроля и предотвращения болезней, каждый год несколько десятков тысяч человек заражается и умирают от зараженных кишечной палочкой продуктов. Кишечные палочки в мясе говядины, салата, в фруктах приводит к заболеваниям тифа. В США Организацией по контролю качества питания и медицины (ФДА) разрешается использование радиоактивных изотопов кобальта-60 или цезия-137 для обработки продуктов питания.

Технология облучения похожа на стерилизацию медицинских инструментов. Гранулы кобальта, помещённые в капсулы из нержавеющей стали, размещают на стеллажи с продуктами, через которые пропускают гамма-излучение и бактерии погибают. Таким образом обработанные продукты питания не портятся и безвредные, об этом должны знать потребители, потому что облученные продукты не радиоактивны. Переходящие через пищу гамма-лучи, убивают только бактерии, при этом еда не становится радиоактивной. При воздействии луча рост и размножение бактерий прекращается. Цель нагревания пищи при ее приготовлении заключается в том, что и луч, и температура не портят качество продукта. Они только останавливают рост и размножение бактерий. Таким образом при излучении продукты питания остаются не поврежденными, но в малом количестве могут терять витамины В₁ и С. В настоящее время помидоры, малина и другие фрукты и овощи подвергаются облучению. Это в свою очередь позволяет им до конца созреть и храниться долгое время. В настоящее время на рынках более 40

стран продаются обработанные облучением овощи и мясные продукты. В магазинах США можно найти обработанные облучением тропические



(a)



(b)

Рисунок 1.3.6.2. (а) Облученные продукты должны быть отмечены этим знаком предупреждения. (б) Клубника обработанная радиацией (справа) сохраняет вкус и вид даже через две недели. Необработанная (слева) покрывается плесенью.

фрукты, шпинат и рубленое мясо.

Астронавты Аполлона - 17 во время полёта на луну использовали облучённые продукты.

В настоящее время в некоторых больницах, домах престарелых для предотвращения инфекционных заболеваний, вызываемых сальмонеллами, используют облученное мясо птиц. Полезно использование облучённых продуктов питания для туристов и военных. Скоро потребители смогут самостоятельно выбирать и приобретать облученные продукты питания на рынках.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Лучевая болезнь

Чем больше доза радиации, получаемой за один раз, тем больше воздействие на организм. Воздействие излучения менее 25 бэр, как правило, не могут быть обнаружено. Облучение тела 100 бэр приводит к временному снижению количества белых кровяных клеток. Если воздействие радиации больше, чем 100 бэр, человек может страдать от симптомов лучевой болезни: тошнота, рвота, усталость, и снижение количества белых клеток. Дозировка всего тела более 300 бэр может уменьшить количество белых кровяных клеток до нуля. Человек страдает диареей, выпадением волос и инфекционными болезнями. Воздействие излучения в 500 бэр, как ожидается, может привести к смерти 50-ти % людей. Это количество радиации для тела называется летальной дозой для

половины населения или ЛД50. Излучение в 600 бэр или более является фатальным для всех категорий людей.

1.3.7.Использование радиоактивности в медицине



Для того чтобы определить состояние органа в организме, радиолог использует радиоизотопы, которые концентрируются в этом органе. Клетки организма не отличают нерадиоактивный атом от радиоактивного атома, так что эти радиоизотопы легко включаются в ткани. При лечении онкологии радиоактивные изотопы имплантируются в организм в виде облучённых зёрен.

Радиоактивные атомы можно обнаружить потому, что они излучают радиоактивность. В таблице 1.3.7.1. приведены некоторые радиоактивные изотопы, применяемые в ядерной медицине.

Таблица 1.3.7.1. Применение радиоизотопов в медицине

Изотоп	Период полураспада	Тип излучения	Применение в медицине
Au-198	2,7 дней	Бета	Томография печени; Лечение абдоминального рака
Ce-141	32,5 дней	Бета	Диагностика желудочно-кишечного тракта; измерение скорости поступления крови в сердце
Cs-131	9,7 дней	Гамма	Брахитерапия простаты
F-18	110 мин.	Позитрон	Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ)
Ga-67	78 часов	Гамма	Просмотр кишечной полости; при определении опухолей
Ga-68	68 мин.	Гамма	Диагностирование рака поджелудочной железы
I-123	13,2 часов	Гамма	Лечение рака щитовидной железы, головного мозга и простаты.

I-131	8,0 дней	Бета	Болезнь Грейса, лечение зубной болезни, гипертиреоз, лечение рака щитовидной железы, рака простаты
Ir-192	74 дней	Гамма	Лечение рака простаты, молочной железы
P-32	14,3 дней	Бета	Лечение лейкемии, избыточного количества красных кровяных телец, рака поджелудочной железы
Pd-103	17 дней	Гамма	Брахитерапия простаты
Sr-85	65 дней	Гамма	Определение перелома костей; сканирование мозга.
Tc-99m	6,0 часов	Гамма	Радиоизотоп наиболее часто применяемый при получении изображения сердца, скелета, головного мозга, печени, лёгких, костей, селезёнки, почек щитовидной железы
Y-90	2,7 дней	Бета	Лечение рака печени

В некоторых случаях при лечении онкобольных раковые клетки облучают изотопом ^{60}Co , являющихся источником γ -излучения. Также облучение радиоактивными лучами применяют при стерилизации хирургических инструментов, меченые атомы применяются при исследовании воздействия лекарственных препаратов на организм. При подборе радиоизотопов учитывается период полураспада радиоактивных элементов. В медицине стараются использовать изотопы с малым периодом полураспада. В зависимости от типа заболевания, состояния больного используют радиоизотопы, распадающиеся и покидающие организм в течение нескольких часов и даже минут.

1.3.8. Сканирование при помощи радиоизотопов

После того, как человек получает радиоактивный изотоп, рентгенолог определяет уровень и расположение органов, уровень радиоактивности, испускаемый радиоактивным изотопом. Устройство называется сканер и используется для производства изображения органа.

Сканер медленно перемещается поперек тела над областью, где расположен орган, содержащий радиоактивный изотоп, излучающий гамма-лучи. Уменьшение или увеличение площади излучения может указывать на такие болезни органа, как опухоли, тромбы или отеки. Общий метод определения функции щитовидной железы заключается в использовании поглощения радиоактивного йода. Принятый орально, радиоактивный изотоп йода-131 смешивается с йодом, уже присутствующим в щитовидной железе. Двадцать четыре часа спустя, определяется количество йода, поглощенное щитовидной железой. Трубка обнаружения, опущенная до области щитовидной железы обнаруживает излучение, идущее от йода-131, который там содержится.

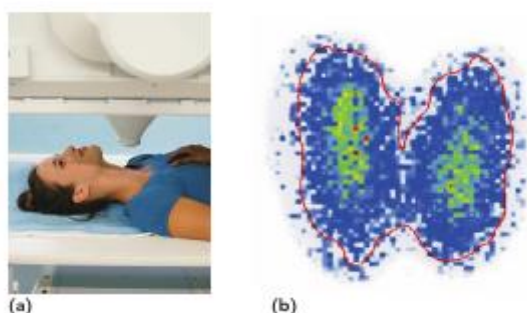


Рисунок 1.3.7.1. (а) Сканер используется для обнаружения излучения от скопившегося в органах радиоизотопа. (b) В изображении щитовидной железы, полученного методом сканирования обнаруживается скопление йода-131.

Лечение радиоактивным иодом сводится к разрушению клеток щитовидной железы радиоактивным излучением. В щитовидной железе с гиперфункцией наблюдается повышенная концентрация йода, а при низкой концентрации йода наблюдается гипоактивность щитовидной железы. При гипертиреозе лечение начинают с понижения активности щитовидной железы. В организм вводится терапевтическая доза йода, излучение от которого выше, чем в диагностической дозе. Излучение из радиоактивного йода разрушает некоторые клетки, что ведёт к уменьшению выработки гормона и таким образом достигается контроль за работой щитовидной железы.

1.3.9.Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ)

Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) – является одним из методов ядерной медицины и основана на предварительном введении в организм специально подготовленных радиоактивных изотопов, излучающих позитроны (положительно заряженные частицы). Они обычно содержат радионуклиды с малым периодом полураспада. Клетки внутренних органов поглощают радионуклиды, которые затем начинают испускать радиоактивные лучи, которые улавливаются специальными сканерами позитронно-

эмиссионного томографа. Таким путём можно изучить любой орган и его функции. Прежде всего необходимо выбирать радиоизотоп таким образом, чтобы его основное количество концентрировалось в больных органах. Для составления полного анатомического представления о патологическом очаге сочетают позитронно-эмиссионную томографию с компьютерной томографией (КТ), что даёт удвоенно точный результат – КТ даёт точную конфигурацию исследуемого органа, ПЭТ позволяет исследовать его функции. В результате определяются не только изменения в структуре органа, но и метаболические изменения на биохимическом уровне.

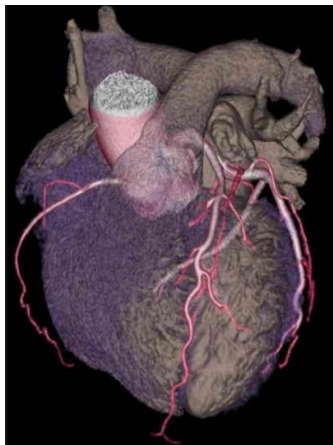


Рисунок 1.3.8.1. Трёхмерное изображение сердца

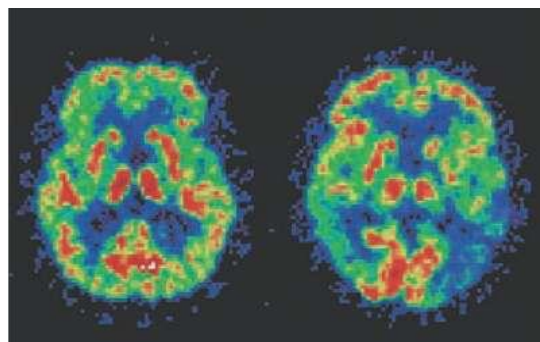
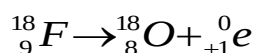


Рисунок 1.3.8.2. В ПЭТ изображении мозга слева нормальное состояние, справа изображён участок, поражённый болезнью Альцгеймера

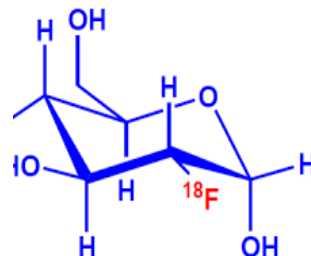
Позитрон излучающие изотопы с коротким периодом полураспада, такие, как углерод-11, кислород-15, азот-13 и фтор-18 используются в способе формирования изображения, который называется позитронно-эмиссионной томографией (PET).



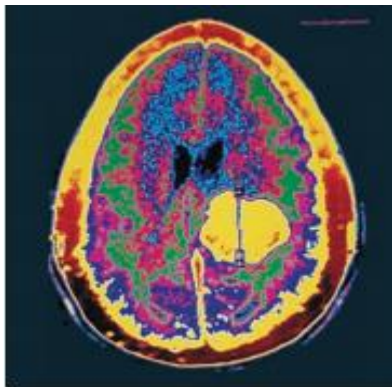
Изотопы с позитронной эмиссией, такие как фтор-18 в сочетании с веществами в организме, таким как глюкоза, используются для изучения функции мозга, обмена вещества и циркуляции крови.

Выбрасываемые позитроны соединяются с электронами с образованием гамма-лучей, которые обнаруживаются с помощью компьютерной техники, чтобы создать трёхмерное изображение органа.

Данный метод особенно эффективен при ранней диагностике онкологии, при определении заболеваний в кардиологии, неврологии, при определении конфигурации органов, для наблюдения динамики развития и лечения заболеваний. В настоящее время методом ПЭТ томографии получено трёхмерное изображение сердца, что



позволяет определять порок сердца, его кровоснабжение и другие заболевания сердца.



1.3.10. Компьютерная томография (КТ)

Другой способ формирования изображения используется для сканирования органов, таких как мозг, легкие, сердце и вычисляется томография (КТ). Компьютер контролирует поглощение 30000 рентгеновских лучей направленный на последовательные слои органа-мишени. На основании плотностей тканей и жидкости в органе, различия в поглощении рентгеновских лучей обеспечивают ряд изображений органа. Этот метод

Рис. 1.3.9.1. КТ показывает опухоль (желтым цветом) в головном мозге.

является успешным при выявлении кровоизлияний, опухолей и атрофии.

Магнитно-резонансная томография (МРТ)

Магнитно-резонансная томография (МРТ) представляет собой мощный метод визуализации, который не включает рентгеновское излучение. Это наименее инвазивный метод визуализации. МРТ основан на поглощении энергии, когда протоны атомов водорода возбуждаются сильным магнитным полем. Атомы водорода составляют 63% всех атомов в теле. В ядрах водорода, протоны действуют как крошечные стержневые магниты. При отсутствии внешнего поля протоны имеют случайную ориентацию. Тем не менее, при помещении в сильное магнитное поле, протоны совпадают с полем. Протоны, совмещенные с полем имеют более низкую энергию, чем те, которые были выравнены относительно поля. По мере проведения МРТ, применяются радиочастотные импульсы энергии и водородные ядра резонируют на определенной частоте. Тогда быстро включаются радиоволны, и протоны медленно возвращаются в их естественное выравненное состояние в магнитном поле, и резонируют на другой частоте. Они высвобождают энергию, поглощенную от импульсов

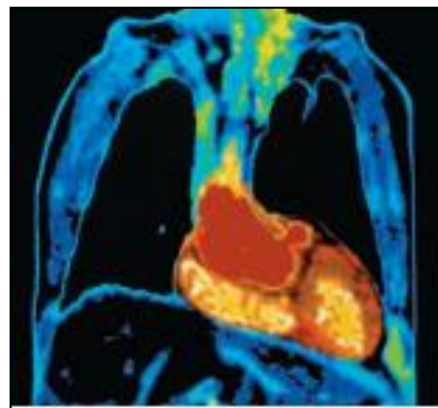


Рисунок 1.3.9.2. Магнитно-резонансная томография

радиоволн. Разница в энергии между этими двумя состояниями высвобождается, в виде электромагнитного сигнала, что обнаруживается сканером. Эти сигналы передаются в компьютерную систему, где генерируются в виде цветного изображения тела. Поскольку атомы водорода в организме находятся в различных химических средах, в которых поглощают различные величины энергии, МРТ является особенно полезным при получении изображения мягких тканей, которые содержат большое число атомов водорода в составе воды, находящейся в этих тканях.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



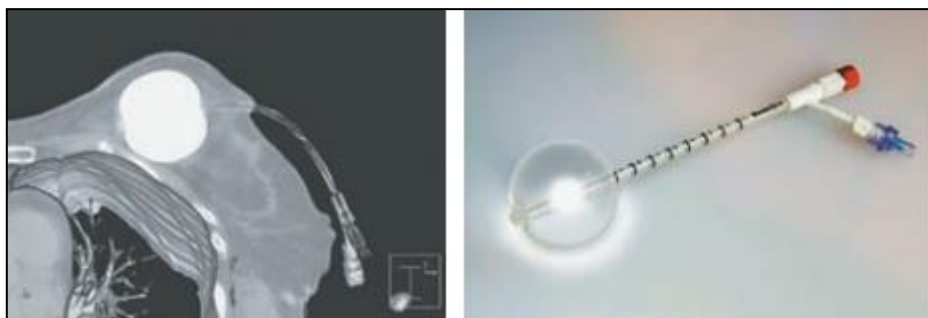
Постоянная брахитерапия

Одной из наиболее распространенных форм рака у мужчин является рак предстательной железы. В дополнение к хирургии и химиотерапии, одним из вариантов лечения является размещение 40 или более титановых капсул, или "семян" в злокачественную область. Каждое семя, которое имеет размер зерна риса, содержит радиоактивный йод-125, палладий-103, или цезий-131, которые являются источниками гамма-частиц. Излучение от семян разрушает рак, препятствуя воспроизводству раковых клеток с минимальным повреждением соседних нормальных тканей. Девяносто процентов (90%) радиоизотопов распадаются в течение нескольких дней или месяцев, потому что они имеют короткий период полураспада. Излучение практически не проходит через тело пациента. Количество излучения, полученного человеком не больше, чем полученное при длительном полёте на самолёте. Поскольку радиоактивные изотопы распадаются на продукты, которые не являются радиоактивными, инертные титановые капсулы могут быть оставлены в организме.

Временная брахитерапия

При другом типе лечения рака предстательной железы, длинные иглы, содержащие иридий-192 помещают в опухоль. Иглы удаляются через 5 до 10 мин, в зависимости от активности изотопа иридия. По сравнению с постоянной брахитерапией, временная брахитерапия может

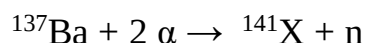
обеспечить более высокую дозу радиации в течение более короткого времени. Брахитерапия также используется после лампэктомии рака молочной железы. Изотоп иридия-192 вставляется в катетер, имплантированный в пространство, оставленное после удаления опухоли. Изотоп удаляется через 5 до 10 мин, в зависимости от активности источника иридия. Излучение доставляется в первую очередь на ткань, окружающую полость, которая содержала опухоль и где наиболее вероятно возобновление рака. Катетер удаляется, а нерадиоактивный материал остается в организме. Внешняя лучевая терапия облучает всю грудь, в том числе полости опухоли.



Катетер временно помещён в груди для излучения от Ir-192.

Ситуационные задачи

1. Какие частицы образуются при обработке альфа- частицами биогенного элемента, который поступает в организм человека с 20 мкг воды в сутки и количественно составляет $10^{-6}\%$ от общей массы тела человека?
2. При электронном распаде атома элемента, имеющего биологическое значение и отвечающего за нервные импульсы и состояние мышц в организме человека, количество протонов составляет 52% от количества нуклонов, а в полученном изотопе число протонов составляет 44% от числа всех нуклонов. Определите элемент.
3. Данный элемент в организме человека составляет $10^{-5}\%$ от массы тела человека и играет важную физиологическую роль. При недостатке этого элемента у животных развивается микроцитарная анемия, у людей алиментарная анемия (уменьшение количества гемоглобина). Какая частица образуется при бомбардировке этого элемента бета- частицами?
4. Барий в организме человека содержится в пигментной оболочке глаза в очень малом количестве. Увеличение его количества в крови ведёт к лейкозу. Этот элемент считается крайне ядовитым для организма человека.



Определите число нейтронов, образующихся при воздействии альфа-частиц на 274 г бария.

Тестовые вопросы

- 1. Процесс самопроизвольного превращения ядра одного элемента в ядро другого элемента с выделением радиоактивного излучения называется:**
 - A. Искусственная радиоактивность
 - B. Естественная радиоактивность
 - C. Излучение
 - D. Распад
- 2. Альфа-частицы – это частицы с:**
 - A. Массой 1 и зарядом -1
 - B. Массой 0 и зарядом -1
 - C. Массой 4 и зарядом +2
 - D. Массой 1 и зарядом 0
- 3. Бета частицы – это частицы с:**
 - A. Массой 1 и зарядом -1
 - B. Массой 0 и зарядом -1
 - C. Массой 4 и зарядом +2
 - D. Массой 1 и зарядом 0
- 4. Позитроны – это частицы:**
 - A. Массой 1 и зарядом -1
 - B. Массой 0 и зарядом -1
 - C. Массой 4 и зарядом +2
 - D. Массой 0 и зарядом +1
- 5. Гамма-частицы – это частицы:**
 - A. Массой 1 и зарядом -1
 - B. Массой 0 и зарядом -1
 - C. Массой 4 и зарядом +2
 - D. Массой 0 и зарядом 0
- 6. Какие изотопы больше используются при позитронно-эмиссионной томографии?**
 - A. Бериллий-5, калий-40, стронций-85
 - B. Фтор-18, углерод – 15, кислород-18
 - C. Технеций-99, йод-131, уран-238
 - D. Стронций-84, барий-139, кадмий-115

7. Расшифруйте название МРТ:

- A. Мульти-резонансная томография
- B. Мета-рентгеновая томография
- C. Магнитно-резонансная томография
- D. Магнитно-рентгеновая томография

8. Расшифруйте название МСКТ:

- A. Магнитно-сенсорная компьютерная томография
- B. Мульти-спиральная компьютерная томография
- C. Магнитно-спиральная компьютерная томография
- D. Мета-структурная компьютерная томография

9. Укажите реакцию гамма-распада:

- A. ${}_{92}^{238}\text{U} \rightarrow {}_{90}^{234}\text{Th}$
- B. ${}_{13}^{28}\text{Al} \rightarrow {}_{14}^{28}\text{Si}$
- C. ${}_{43}^{99m}\text{Tc} \rightarrow {}_{43}^{99}\text{Tc}$
- D. ${}_{42}^{99}\text{Mo} \rightarrow {}_{43}^{99m}\text{Tc}$

10. Метод томографии не использующий радиоактивное излучение:

- A. КТ
 - B. МСКТ
 - C. ПЭТ
 - D. МРТ
-
-

Глава 1.4.

Химия биогенных элементов

1.4.1. Классификация биогенных элементов

Одним из разделов бионеорганической химии является химия биогенных элементов, изучающая поведение химических элементов в биологических системах.

Химические элементы, необходимые для нормальной жизнедеятельности организма в той или иной форме входящие в состав биомассы и выполняющие в ней определенные жизненные функции называются *биогенными элементами*.

В организме человека синтезируется огромное количество химических соединений. Часть этих соединений используется в качестве строительных материалов для источников энергопитания и обеспечивает организму рост и развитие, другая часть в виде отходов этого процесса, выводится из организма. Различные органы удерживают и накапливают определенные элементы в определенных количествах, необходимых для нормальной жизнедеятельности данного органа. Отклонение от этих норм приводит к патологическим состояниям.

К важнейшим биогенным элементам относятся:

- шесть неметаллов органоидов — водород, кислород, азот, углерод, фосфор, сера;
- десять биометаллов (металлов жизни) — натрий, калий, магний, кальций, железо, кобальт, медь, цинк, марганец и молибден.

Шесть элементов: водород, кислород, азот, углерод, фосфор и сера синтезируются в организме в результате его жизнедеятельности. В процессе обмена веществ (метаболизме) кроме вышеуказанных биометаллов участвуют хлор, фтор, бор, кремний, ванадий, хром, никель, йод, бром, др.

Существует большое количество лекарственных препаратов, которые содержат биогенные элементы.

По степени важности для жизнедеятельности биогенные элементы можно разделить на три группы:

- элементы, составляющие основу живых организмов, и элементы, дефицит которых приводит к патологическим состояниям. К ним относятся: H, O, N, C, P, S, F, Cl, I, Se, Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cr, V, Cu, Zn, Mo, Ti, B, Si.
- элементы, не являющиеся биогенными, но входящие в состав лекарственных препаратов: Ag, Au, Al, Pb, Sb, Bi, Pt.
- элементы, в настоящее время не входящие в состав лекарственных препаратов.

В настоящее время известно более 118 химических элементов, из них 92 элемента встречаются в природе. Более 78 элементов входят в состав биологических систем. Из них кислород 62,4%, углерод 20,7%, водород 9,9%, азот 5%, железо, цинк, марганец, бор, медь, кобальт, йод, бром, фтор и 0,1% остальные элементы. Распространенность химических элементов показана на рисунке 1.4.1.1.



Рисунок 1.4.1.1. Распространенность химических элементов

18 элементов выполняют наиболее важную функцию в организме. Из них 6 элементов органоидов (H, C, O, P, S, N) входят в состав белков, нуклеиновых кислот и составляют основу жизнедеятельности организма.

Остальные 12 элементов (Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Cl, I) также участвуют в жизнедеятельности организма, из них 10 металлов называют биометаллами или металлами жизни. Эти элементы отличаются друг от друга как строением атомов и химическими свойствами, так и количественным содержанием их в организме.

Элементы с четными порядковыми номерами составляют более 85%, с нечетными – 15% массы организма. В процессе жизнедеятельности растительные и животные организмы усваивают, накапливают и используют различные химические элементы.

На содержание химических элементов в организме влияют следующие факторы:

- распространенность элементов в земной коре.
- агрегатное состояние их природных соединений
- растворимость природных соединений элементов в воде и др.

В организм человека химические элементы попадают из окружающей среды – воздуха, почвы, природных вод и т.д. В состав живых организмов в больших количествах входят только те элементы, которые наиболее распространены в земной коре (кислород 47,2%, углерод, водород, азот, кальций, магний, натрий, фосфор, сера, хлор).

Классификация биогенных элементов проводится по следующим признакам:

По электронному строению атома:

- биогенные s – элементы. К ним относятся H, Li, Na, K, Mg, Ca, и др.
- биогенные p – элементы. К ним относятся O, C, S, Cl, P, B и др.
- биогенные d – элементы. К ним относятся Mn, Fe, Zn, Co, Cu, Ni, Cr, Mo и др.

В зависимости от количества биогенных элементов в организме различают:

Макробиогенные элементы – общее содержание в организме более 10^{-3} %масс). К ним относятся неметаллы – органические и хлор, а также биометаллы s-блока; O, C, H, N, S, P, Cl, Ca, Na, K, Mg и др.

Микробиогенные элементы – содержание в организме (10^{-3} – 10^{-5} %масс). К ним относятся биометаллы d-блока, а также хром, кремний, бор; Mn, Co, Cu, Mo, Zn, Ni, Cr, F, J, Br, Si, B и др.

Ультрамикробиогенные элементы – содержание в организме менее 10^{-5} %. Это Au, Se, Bi, Hg и др.



Основные

элементы



Макроэлементы



Микроэлементы

1																	18	
Group 1A	2											13	14	15	16	17	Group 8A	
1	H											B	C	N	O	F	He	
2	Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
3	Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8	9	10	11B	12B	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	—	Fl	—	Lv	—	—

Рисунок 1.4.1.2. Основные, макро- и микроэлементы

По значению выполняемой в организме функции различают:

- элементы, необходимые для жизнедеятельности организма, недостаток которых в организме приводит к серьезным патологиям. Это все макробиогенные и некоторые микробиогенные элементы.
- элементы, которые могут иметь жизненно важное значение. К ним относятся элементы, которые имеются в биологических системах, но их участие в биохимических процессах еще не изучены до конца. К ним относятся Cr, Ni, Cd и др.
- элементы, биологическое значение которых еще не выявлено. Они встречаются в организме, но в каких органах и тканях пока не изучено. К ним относятся Tl, In, La, Te, W и др.

Биологическая роль элементов определяется их физическо-химическими свойствами. Сопоставление биологического действия элементов показывает определенную взаимосвязь его с расположением в периодической таблице Д.И.Менделеева. Существует общее правило: в организме количественное содержание химического элемента убывает с увеличением его порядкового номера, при этом возрастает токсичность соединений элементов. Так, в группах сверху вниз происходит увеличение токсичности химических элементов и их соединений и, как следствие, уменьшение содержания в биомассе.

Анализируя содержание элементов в земной коре и в живых организмах, ученые пришли к выводу, что одни и те же элементы входят в состав как живых, так и неживых объектов. Вероятно, что в живом организме когда-нибудь будут найдены все элементы периодической системы (ПС), обнаруженные к настоящему времени в неживой природе. Тем не менее, простой взаимосвязи между содержанием элементов в живой и неживой природе не существует. В земной коре преобладают металлы, а в живых организмах — неметаллы. На рисунке 1.3.1.3. приведена распространенность биогенных элементов в земной коре и в организме человека.

Распространение элементов в земной коре(а) и в организме человека (б)

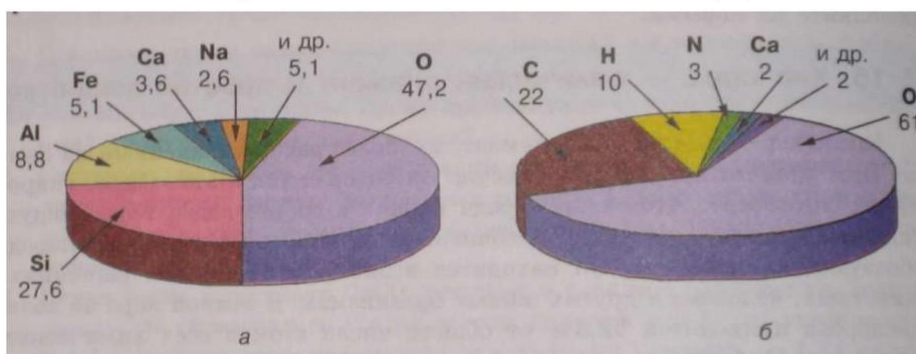


Рисунок 1.4.1.3. Распространение биогенных элементов в земной коре и в организме человека

В разных геосферах химические элементы распределены неравномерно. Из основных элементов биомассы только кислород и кальций широко представлены в земной коре. Такие элементы как кремний, алюминий и железо, находящиеся в земной коре в наибольших количествах, в биомассе представлены в невысоких концентрациях.

Согласно теории А. П. Виноградова, живые организмы легко накапливают те химические элементы, которые образуют газы и пары атмосферы или водорастворимые соединения с главными ионами гидросферы (H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , I^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Например, углерод — это макроэлемент, так как образуемые им оксиды CO и CO_2 — газы; кремний — это микроэлемент, так как SiO_2 — нерастворимое в воде твердое вещество.

Современная медицина широко исследует взаимосвязь между содержанием химических элементов в организме и развитием различных заболеваний. Оказалось, что особенно чутко организм реагирует на изменение концентраций микроэлементов. Так при развитии гипертонической болезни в крови и эритроцитах более, чем в 2 раза уменьшается содержание лития, при

инфаркте миокарда в плазме крови снижается содержание ионов Zn^{2+} . Проявления истинного дефицита микроэлементов для человека доказаны для железа, меди, цинка, марганца, хрома, молибдена и кобальта, а также фтора, иода и селена. В большинстве случаев это связано с особенностями биогеохимических провинций. Например, Узбекистан характеризуется низким содержанием йода, что приводит к массовым случаям заболевания щитовидной железы (эндемический зоб). При недостаточном поступлении элемента в организм наносится существенный ущерб росту и развитию организма. Это объясняется снижением активности ферментов, в состав которых входит элемент. Постоянство содержания необходимых элементов вероятнее всего определяется эффективными механизмами гомеостаза. В живом организме не только присутствуют все элементы, но каждый из них выполняет какую-то функцию.

1.4.2. Биосфера и биогеохимия

Биогеохимия - наука, изучающая геохимические процессы, происходящие в биосфере при участии живых организмов или — наука, изучающая взаимосвязь элементарного химического состава земной коры и живых организмов, а также миграцию химических элементов и их круговорот в системе «живая материя — земля». Основоположник биогеохимии — выдающийся естествоиспытатель и мыслитель XX в. В. И. Вернадский.

Биогеохимия явилась фундаментом для современной экологической химии, изучающей вопросы, связанные с характеристикой основных химических токсикантов, методами борьбы с ними, изысканием новых экологически чистых источников энергии.

Часть земной оболочки, занятая растительными и животными организмами образует *биосферу*. В процессе деятельности живых организмов в биосфере образуются минералы и различные природные вещества. Известно около 90 химических элементов в составе земной коры. В составе живых организмов обнаружено около 78 химических элементов периодической системы.

Отбор биогенных элементов в процессе эволюции происходил под влиянием следующих факторов:

- распространенность элементов в земной коре.
- заряд атомного ядра. Биогенные элементы в основном легкие элементы.

- растворимость природных соединений данного элемента в воде.
- энергия гидратации иона.
- значения координационных чисел атомов.

В современном понимании биосфера не среда жизни, а глобальная система, где в неразрывной связи существуют, с одной стороны, инертное вещество в твердой, жидкой и газовой фазах, а с другой — разнообразные формы жизни и их метаболиты. Биосфера представляет собой единство живого вещества и пронизанной им наружной части земного шара. Живое вещество так же немыслимо без биосферы, как биосфера без живого вещества.

Процессы взаимодействия между живым веществом и инертной материей Земли представляют собой *биогеохимические процессы*. Это взаимодействие происходит в форме обмена массы химических элементов между живыми организмами и окружающей средой. Именно процессы массообмена элементов объективно характеризуют геохимическую деятельность организмов, благодаря им биосфера имеет и поддерживает определенную «геохимическую организованность». Очевидно, что биогеохимические процессы и их результаты должны служить главным предметом изучения биогеохимии.

Содержание и распределение биогенных элементов в живом организме зависит от ряда факторов.

- от количественного содержания элементов в биогеохимической провинции.

Биогеохимическая провинция — это часть биосферы, содержащая определенный биогеохимический состав элементов, или территория, характеризующаяся повышенным или пониженным содержанием одного ил и нескольких химических элементов в почве или в воде, а также в организма, обитающих на этой территории животных, растений и человека.

Увеличение или уменьшение количества биогенных элементов в этих провинциях приводит к изменению количества этих элементов в составе растений, в организме животных и человека.

Концентрация элемента в живом веществе прямо пропорциональна его содержанию в среде обитания с учетом растворимости соединений элемента. Согласно биогеохимической теории В.И. Вернадского существует «биогенная миграция атомов» по цепочке

воздух → почва → вода → пища → человек

в результате которой практически все элементы, окружающие человека во внешней среде, в большей или меньшей степени проникают внутрь организма. В 1926 году академик В.И. Вернадский предложил выделить участки земной коры, отличающиеся накоплением одних элементов и обедненными другими элементами. Эти участки были названы – биохимическими провинциями. Таким образом, одни организмы попадают в условия избытка какого-либо элемента, а другие – недостатка. Это приводит к возникновению эндемических заболеваний характерных для какой-то определенной местности или региона. Например, у лиц, проживающих в областях, удаленных от моря, где в воде и растениях наблюдается недостаток иода, развивается эндемическое заболевание щитовидной железы. При избытке фтора в питьевой воде возникает флюороз – заболевание зубной эмали. Избыток свинца наблюдается на Алтае, меди – на южном Урале.

Таким образом, количественное определение содержания элементов в природных источниках, органах, тканях в норме и патологии имеет большое значение для прогнозирования, диагностики и лечения различных заболеваний.

С момента научного изучения взаимодействия живых организмов с окружающей средой было обнаружено, что процессы биогенного массообмена имеют циклический характер. Исследования последних десятилетий показали, что жизненные циклы отдельных организмов и их групп сочетаются с циклическими процессами, обусловленными геофизическими и космическими причинами: вращением Земли вокруг своей оси и вокруг Солнца, закономерностями эволюции солнечного вещества, перемещением солнечной системы в Галактике и др. Циклы массообмена различной протяженности в пространстве и неодинаковой длительности во времени образуют динамическую систему биосферы.

1.4.3. Распределение биогенных элементов (топография) в организме

Органы и ткани человека по-разному концентрируют в себе различные химические элементы. Большинство микроэлементов накапливаются в печени, костной и мышечной тканях. Некоторые элементы могут концентрироваться в больших количествах в определенных органах. Например, Zn – в поджелудочной железе, I – в щитовидной, F – в эмали зубов; Al, As, V – в волосах и ногтях; Cd, Hg, Mo – в почках; Ba – в пигментной

сетчатке глаза; Br, Mn, Cr – в гипофизе и т.д. Макроэлементы C, H, O, N, S, P – входят в состав белков, жиров, нуклеиновых кислот и других биологически активных соединений, H и O являются составными частями воды, на долю которой приходится 65% от массы организма взрослого человека. Са концентрируется в костной ткани и в основном содержится в внеклеточных жидкостях, а K и Mg – во внутриклеточных. Содержание биогенных элементов в организме человека показано на рисунке 1.4.3.1.



Рисунок 1.4.3.1. Содержание биогенных элементов в организме человека

Количественное содержание и биологическая роль химических элементов обратно пропорциональна их порядковым номерам. Поэтому основу организма человека составляют элементы первых четырех периодов периодической системы. В основном это р-элементы (C, O, N, P, S, Cl) и s-элементы (H, Na, K, Ca, Mg). Большинство металлов жизни – d-элементы 4 периода (Fe, Co, Cu, Mn, Zn, V). Исключением являются d-элемент Mo и р-элемент I, которые расположены в 5 периоде. Большинство элементов 5, 6 и

7 периодов чужеродны и очень токсичны для организма (Hg, Ag, Cd, Sr, Ba, Tl, Pb, Sn).

Установлена связь между положением химических элементов в периодической системе и их биологической ролью:

- элементы IA группы – влияют на деятельность сердечной мышцы и кровообращения.
- элементы IIА группы – оказывают влияние на процессы образования костей, действие гормона инсулина.
- элементы VA группы – участвуют в процессах окислительного распада веществ в организме.
- элементы VIA группы – способны к взаимному замещению в биологических соединениях.

Органы человека поразному концентрируют в себе различные химические элементы, т. е. микро– и макро–элементы неравномерно распределяются между разными органами и тканями. Большинство микроэлементов накапливается в печени, костной и мышечной тканях. Эти ткани являются основными депо (запасниками) для многих микроэлементов.

Микроэлементы в организме могут находиться в связанном состоянии и в виде свободных ионных форм. Известно, что кремний, алюминий, медь и титан в тканях головного мозга находятся в виде комплексов с белками, тогда как марганец – в ионном виде. *Водород и кислород* – макроэлементы. Они входят в состав воды, которой в организме взрослого человека в среднем содержится около 65%. Вода неравномерно распределена по органам, тканям и биологическим жидкостям человека. Так, в желудочном соке, слюне, плазме крови, лимфе вода составляет от 89,5 до 90%, в моче, сером веществе головного мозга, почках – 80%, в белом веществе головного мозга, печени, коже, спинном мозге, мышцах, легких, сердце – 70—80%. Меньше всего – 40% воды – содержится в скелете. Макроэлементы – углерод, водород, кислород, азот, сера, фосфор – входят в состав белков, нуклеиновых кислот и других биологически активных соединений организма. Содержание углерода в белках составляет 51—55%, кислорода – 22—24%, азота – 15—18%, водорода – 6,5—7%, серы – 0,3—2,5%, фосфора – около 0,5%. Углерод, водород и кислород входят также в состав углеводов, содержание которых в тканях животных невелико – примерно 2%. Эти элементы входят в состав липидов (жиров). Кроме того, в состав фосфолипидов входит фосфор в виде фосфатных групп. В наибольшей степени липиды концентрируются в головном мозге (12%), затем в печени (5%), молоке (2—3%) и сыворотке крови (0,6%). Однако

основная часть фосфора (600 г) содержится в костной ткани. Это составляет 85% от массы всего фосфора, находящегося в организме человека. Концентрируется фосфор и в твердых тканях зубов, в состав которых он входит вместе с кальцием, хлором, фтором в виде гидроксил-, хлор-, фторапатитов общей формулы $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, где $\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{F}$ соответственно.

Кальций преимущественно концентрируется в костной, а также в зубной тканях. *Натрий и хлор* в основном содержатся во внеклеточных жидкостях, а *калий и магний* – во внутриклеточных. В виде фторидов натрия и калия входят в состав костной и зубной тканей. Магний в виде фосфата $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ содержится в твердых тканях зуба. В поддержании определенного содержания макро- и микроэлементов в организме участвуют гормоны.

В организме человека могут содержаться почти все элементы, содержащиеся в биосфере.

Количественное содержание элементов в организме изменяется при различной патологии. Но не зависимо от этого можно привести среднее распределение биогенных элементов в организме в физиологическом состоянии.

Кобальт содержится в гипофизе, коже, селезенке, в костях, плазме крови, почках, надпочечнике, яичнике, сердце, щитовидной железе. Наибольшее содержание кобальта в яичнике ($8,2-9,6 \cdot 10^{-5} \%$) наименьшее в глазной камере ($1,8-3,7 \cdot 10^{-7} \%$).

Марганец содержат во всех органах и тканях. Наибольшее содержание в гипофизе, ($2,8 \cdot 10^{-4} \%$), в костях ($3 \cdot 10^{-4} \%$) и яичнике ($1,0-1,3 \cdot 10^{-7} \%$), наименьшее в сыворотке крови ($9,6 \cdot 10^{-7} - 2,5 \cdot 10^{-6} \%$).

Железо в основном содержится в крови ($4,1-6,0 \cdot 10^{-2} \%$), печени ($3,1 \cdot 10^{-2} \%$), надпочечнике, легких, почках ($1,9 \cdot 10^{-2} \%$). Наименьшее содержание в плазме крови ($7,0 \cdot 10^{-5} \%$). Железо также встречается в костях, коже, в сером веществе головного мозга, гипофизе.

Цинк содержится почти во всех органах и тканях, за исключением серого вещества головного мозга. Наибольшее содержание цинка в волосах ($1,6 \cdot 10^{-2} \%$), гипофизе ($8,6 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-2} \%$), печени ($4,2 \cdot 10^{-3} - 1,4 \cdot 10^{-2} \%$), наименьшее в коже ($1,7 \cdot 10^{-5} \%$).

Йод в основном содержится в щитовидной железе ($4,0 \cdot 10^{-3} - 1,9 \cdot 10^{-2} \%$), наименьшее в крови ($1,2 \cdot 10^{-5} \%$) и костях ($3,0 \cdot 10^{-5} \%$). В сыворотке крови и в эритроцитах йод не содержится.

Некоторые органы способны накапливать определенные биогенные элементы. Такие органы называют *депо*. Например, печень является основным депо. В печени накапливается около 20 элементов. В поджелудочной железе

накапливается Zn, Co, Ni. В надпочечнике накапливается Br, I, Si, Ti, Pb, Cr и Zn.

В таблице 1.4.3.2. приведено количество биогенных элементов в 70 кг веса взрослого человека

Таблица 1.4.3.2. Количество основных биогенных элементов в организме человека

Элементы – органогены	Массовая доля (в %)	Масса (в г / 70 кг)
Углерод (C)	21,0	14700
Кислород (O)	62,4	43680
Водород (H)	9,7	6790
Азот (N)	3,1	2170
Фосфор (P)	0,95	665
Сера (S)	0,16	112
Всего	97,3	68117г $\approx$ 68 кг
Кальций (Ca)	1,5	1050
Калий (K)	0,35	245
Натрий (Na)	0,15	105
Магний (Mg)	0,05	35
Железо (Fe)	0,006	4,2
Цинк (Zn)	0,0027	1,9
Медь (Cu)	$2 \cdot 10^{-4}$	0,14
Марганец (Mn)	$3 \cdot 10^{-5}$	0,02
Молибден (Mo)	$2 \cdot 10^{-5}$	0,015
Кобальт (Co)	$4 \cdot 10^{-6}$	0,003
Всего	$\approx 2,1\%$	≈ 1450 г

,

1.4.4. Основные функции биогенных элементов

1.4.4.1. Биологически важные s – элементы



Водород - первый представитель s-элементов I группы.

Молекулярный водород (H_2) — это самый маленький элемент и самая легкая молекула во Вселенной. В отличие от кислорода, существующего как в природе, так и в организме в свободном виде, водород почти полностью находится в виде его соединений (основное соединение водорода — вода).

Молекулярный водород (H_2) — благодаря богатой клетчаткой пищи, кишечные бактерии организма производят большое количество газообразного водорода, который попадает в кровь и оказывает полезные эффекты. Водород является самым маленьким антиоксидантом, поэтому он может проникать в мозг и ткани организма, легко преодолевая физиологический барьер между кровеносной системой и центральной нервной системой. Водород способен проникать через клеточные мембраны и ликвидировать токсичные радикалы внутри клеток. Водород помогает снизить нагрузку на иммунную систему, способствует сохранению здоровья организма и его способности к быстрому восстановлению.



Водород — самый распространенный элемент в нашей вселенной, его доля в

земной коре составляет около 99 % по массе и во вселенной 92 % по числу атомов.

В организме человека массой 70 кг содержится 7 кг водорода, в костной ткани – 5,2 %; в мышечной ткани – 9,3 % на килограмм сухой массы ткани.

Биологическая роль: водород принимает участие в важных процессах:

- входит в состав воды, которая является жидкой средой организма, составляя 60 % от массы тела; различные ткани отличаются по количеству воды в своем составе: мозг – 81 %, кровь – 80 %, печень – 70 %, мышцы – 50-75 %, хрящи – 60 %, кости – 30%.
- входит в состав жиров (4,9 %), белков (10 %), углеводов (6,18 %), нуклеиновых кислот и других органических соединений;
- является необходимым реагентом окислительно–восстановительных реакций, источник протонов водорода
- молекулярный водород мгновенно превращает токсичные гидроксил-радикалы, находящиеся в организме, в воду. Он легко проникает в клетки и нейтрализует цитотоксические кислородные радикалы, защищая тем самым ДНК, РНК и белки от оксидативного
- молекулярный водород является сигнальной молекулой, которая влияет на межклеточную коммуникацию, метаболизм клеток и экспрессию генов. Он обладает противовоспалительным, антиаллергическим и анти-апоптотическим действиями.

Суточная потребность: 3 л воды

Токсичность: молекулярный водород нетоксичен, но и не поддерживает жизнь; токсичны соединения H_2O_2 , D_2O_2 .

Молекулярный водород отвечает за здоровье каждой клетки в организме человека. Нормально функционирующие клетки позволяют меньше зависеть от энергии, получаемой с пищей в течение дня. А приемлемое снижение потребления пищи означает, что в организме накапливается меньше токсинов.

Водород входит в состав практически всех органических и неорганических химических соединений, существующих в человеческом организме. На восстановлении и окислении (то есть присоединении и отдаче атома водорода) базируется огромное количество биохимических реакций

организма, например, превращение молекул НАД⁺ в НАДН⁺Н⁺ и обратно. Чистый молекулярный водород, очень взрывоопасный. При смешивании с кислородом образуется "гремучий газ", реакция образования воды проходит с выделением большого количества энергии, со взрывом. Наиболее полезное в природе их применение - это то что Солнце состоит в основном из водорода, а без Солнца не было бы жизни на Земле. В этом отношении и взгляде на водород он очень оказался полезен для всего живого, и для людей в частности.



Литий – s элемент первой группы, второго периода периодической системы с атомным номером 3. Литий микроэлемент. В небольших количествах необходим организму человека (порядка 100 мкг/день для взрослых). В организме преимущественно находится в щитовидной железе, лимфоузлах, сердце, печени, лёгких, кишечнике, плазме крови, надпочечниках.

В организме человека массой 70 кг содержится 0,67 мг лития; в крови – 0,004 мг/л; в мышечной ткани – 0,023•10⁻⁴ % на килограмм сухой массы ткани.

Биологическая роль: Литий принимает участие в важных процессах:

- участвует в углеводном и жировом обменах;
- поддерживает иммунную систему;
- предупреждает возникновение аллергии;
- оказывает воздействие на нервную систему, обладая выраженным и продолжительным симпатолитическим действием и снижает нервную возбудимость;
- обладает кардиотоксическим действием;
- способствует выведению из организма следующих за ним в ряду напряжений металлов;
- антидепрессант

Суточная потребность: 0,1-2 мг

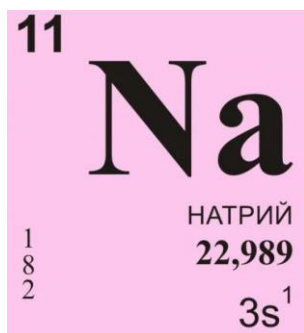
Недостаток: способствует маниакально–депрессивным психозам, шизофрении и другим психическим заболеваниям.

Избыток: при избыточном введении может вытеснять Na; сонливость, общая слабость, понижение аппетита, жажда, тремор губ, нижней челюсти, рук, дизартрия, гиперрефлексия.

Токсичность: токсичны соли Li в больших концентрациях; токсическая доза – 92-200 мг.

Металлический литий вызывает ожоги при попадании на влажную кожу, слизистые оболочки и в глаза. Препараты лития широко используются в терапии психических расстройств. Выводится из организма литий преимущественно почками.

К продуктам, богатым литием относятся: картошка, свекла, капуста, помидоры, салат, перец, сельдерей. Соли лития обладают нормотимическими и другими лечебными свойствами. Поэтому они находят применение в медицине.



Натрий - s элемент I группы третьего периода. Натрий необходимый для нормальной жизнедеятельности организма макроэлемент. Это один из важнейших элементов, участвующих в минеральном обмене животных и человека. Натрий - основной ион внеклеточной жидкости, в ней содержится 96 % от общего количества натрия в организме (90-100 г). Нормальная концентрация Na в плазме крови поддерживается с высокой точностью, поскольку определяет осмотические свойства плазмы и водный обмен. Уровень Na⁺ в крови регулируется гормонами: АДГ и НУФ способствуют его снижению, альдостерон - увеличению.

В организме человека массой 70 кг содержится 100 г натрия; в крови – 1970 мг/л; в костной ткани – 1,00 %; в мышечной ткани – 0,26-0,78 % на килограмм сухой массы ткани.

В высших организмах натрий находится большей частью в межклеточной жидкости клеток (примерно в 15 раз больше чем в цитоплазме клетки).

Биологическая роль: натрий принимает участие в важных процессах:

- участвует в поддержании осмотического давления крови, регулирует кровяное давление;
- регулирует деятельность нервной и мышечной тканей (передача импульса);
- участвует в активном транспорте мембран (K/Na– насос);
- активизирует пищеварительные ферменты;

- участвует в транспорте аминокислот и сахаров;
- создание условий для возникновения мембранного потенциала и мышечных сокращений;
- нормализация водного баланса;
- препятствует возникновению солнечных и тепловых ударов, обладает эффективным сосудорасширяющим действием.
- соли натрия (NaH_2PO_4 , NaHPO_4 , NaHCO_3) входят в состав буферных систем крови и способствуют поддержанию постоянства концентрации ионов водорода (pH);

Суточная потребность: 1,0-1,5 г; в 2 раза возрастает при сильном потоотделении.

Недостаток: гипонатриемия: потеря аппетита и вкуса, хроническая диарея, спазмы, нервные расстройства, отеки, кожные высыпания, слезливость, мышечная слабость, ухудшение памяти, частые инфекции. потеря веса, рвота, образование газов в желудочно-кишечном тракте, и нарушение усвоения аминокислот и моносахаридов. Продолжительный дефицит вызывает мышечные судороги и невралгию.

Избыток: гипернатриемия: развитие гипертонической болезни, интенсификация процессов склероза; болезни почек (отеки и камни), жажда. Избыточное количество Na из организма выводится через почки и потовые железы; потеря натрия через кишечник может наблюдаться при диареях.

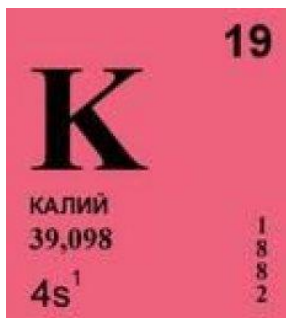
Организм человека без натрия не будет функционировать, поэтому нужно следить, чтобы элемент всегда присутствовал в рационе в достаточном количестве.

Токсичность: нетоксичен.

К продуктам, богатым натрием относятся: поваренная соль, соевый соус, сельдерей, ржаной хлеб, рис, гречка, перловка, пшено, овсянка, морковь, капуста, помидоры, фасоль, горох, мясные консервы, крабы, устрицы, креветки, раки, кальмары, морская капуста, молоко, творог, плавленый сыр, куриное яйцо.



Обычное потребление человеком NaCl составляет 8-15 г/сут, хотя реальная потребность организма в натрии несколько меньше.



Калий – s элемент I группы четвертого периода. Макроэлемент, является основным внутриклеточным катионом. Ионы калия содержатся во всех клетках и физиологических жидкостях организма в виде солей и сложных органических соединений; Основная часть калия (98%) содержится в цитоплазме в связанном состоянии с белками, углеводами, креатином и фосфатами.

В организме человека массой 70 кг содержится 140 г калия; в крови – 1620 мг/л; в костной ткани – 0,21 %; в мышечной ткани – 1,6 %. Во внеклеточном пространстве его в 20-40 раз меньше чем в внутриклеточной жидкости.

Биологическая роль: калий принимает участие в важных процессах:

- поддержание осмотического давления по обеим сторонам клетки.
- регулирует кислотно-щелочное равновесие крови, водно-солевой баланс организма, участвует в углеводном обмене и синтезе белков;
- необходим для нормальной работы мышечных клеток, участвует в передаче мышечного импульса, поддерживает тонус мускулатуры;
- необходим для нормальной работы нервной системы, участвует в передаче нервного импульса, улучшает память;
- участвует в поддержании нормального ритма сокращений сердца, регулирует кровяное давление, действует как иммуномодулятор;
- активизирует работу ряда ферментов;
- оказывает мочегонное действие;
- обладает защитными свойствами против избытка Na;

Суточная потребность: 2-2,7 г, возрастает до 5,0 г при интеллектуальной нагрузке.

Недостаток: нарушение сердечно-сосудистой деятельности (аритмия), общая слабость и нервозность, высокая утомляемость и бессонница; мышечная слабость, судороги; жажда и непереносимость сахара; сухая кожа и угри; запоры; повышение уровня холестерина, снижение иммунной защиты от токсических воздействий.

Избыток: спазм мышц и снижение возбудимости, в тяжелых случаях - остановка сердца, «калиевое торможение», затемненное мышление, трудности с речью.

Между ионами K^+ и Na^+ существует антагонизм: действие первого нивелирует действие второго.

Токсичность: токсическая доза – 6 г; летальная доза – 14 г

Шок при тяжелых ожогах обусловлен потерей K^+ из клеток.

К продуктам, богатым калием относятся: орехи, морская капуста, мед, листовые овощи, яблоки, сухофрукты, горох, оливки, финики, печеный картофель, бананы, апельсиновый и томатный соки морковь, свекла, хлеб, чай, арбуз, дыня, виноград, яблоки, цитрусовые бананы, киви, авокадо, сухофрукты, абрикосы, бобовые, молоко, говядина, рыба.



ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Натрий калиевый насос

Значение натрия и калия для организма человека неоспоримо. Натрий участвует в поддержании осмотического давления плазмы крови. Известно, что в условиях физиологического покоя и нормальной температуры внеклеточная среда богата содержанием ионов натрия и бедна содержанием ионов калия. Так, в эритроцитах, мышечных и нервных волокнах ионов калия в 30-50 раз больше, чем в плазме крови, лимфе и межклеточной жидкости, а ионов натрия в цитоплазме этих клеток в 8-10 раз меньше. Объяснить подобное резко ассиметричное распределение ионов натрия и калия по обе стороны клеточной мембраны механизмом только пассивного переноса (диффузии) нельзя. В мембране существует специальный «натрий-калиевый насос», участвующий в поддержании ионной асимметрии.

Натрий - калиевый насос - это особый белок, пронизывающий всю толщу мембраны, который в условиях физиологического покоя постоянно накачивает ионы калия внутрь клетки, одновременно выкачивая из нее ионы натрия; при этом перемещение обоих ионов происходит против градиентов их концентраций. Осуществляется это при помощи особых химических «переносчиков», образующихся в мембране в процессе обмена веществ. Они захватывают у внутренней поверхности мембраны ионы натрия и переносят

их на наружную поверхность, где ионы отщепляются и таким образом выводятся наружу из клетки.

На наружной же поверхности мембраны к переносчику присоединяются ионы калия, которые и транспортируются на внутреннюю поверхность мембраны, т. е. внутрь клетки. На рисунке 1.3.4.1.1. приведена схема натрий калиевого насоса.

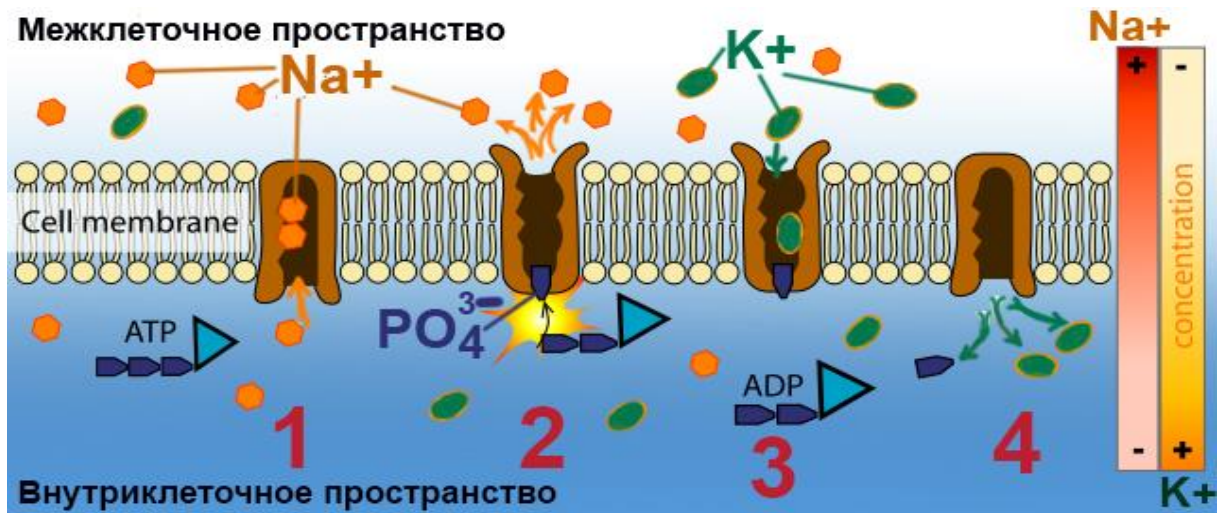


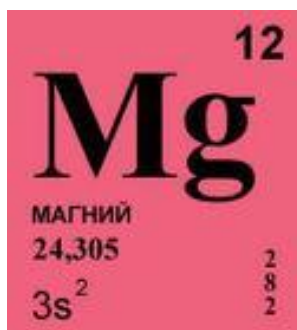
Рисунок 1.3.4.1.1. Схема натрий калиевого насоса

Упрощенно принцип действия натрий калиевого насоса можно представить следующим образом:

- с внутренней стороны мембраны к молекуле белка-переносчика поступают АТФ и ионы натрия, а с наружной -- ионы калия.
- молекула переносчика осуществляет гидролиз одной молекулы АТФ.
- при участии трех ионов натрия за счет энергии АТФ к переносчику присоединяется остаток фосфорной кислоты (фосфорилирование переносчика); сами эти три иона натрия также присоединяются к переносчику.
- в результате присоединения остатка фосфорной кислоты происходит такое изменение формы молекулы переносчика (конформация), что ионы натрия оказываются по другую сторону мембраны, уже вне клетки.
- три иона натрия выделяются во внешнюю среду, а вместо них с фосфорилированным переносчиком соединяются два иона калия.

- присоединение двух ионов калия вызывает дефосфорилирование переносчика -- отдачу им остатка фосфорной кислоты.
- дефосфорилирование, в свою очередь, вызывает такую конформацию переносчика, что ионы калия оказываются по другую сторону мембраны, внутри клетки.
- ионы калия высвобождаются внутри клетки, и весь процесс повторяется.

Значение натрий-калиевого насоса для жизни каждой клетки и организма в целом определяется тем, что непрерывное откачивание из клетки натрия и нагнетание в нее калия необходимо для осуществления многих жизненно важных процессов: осморегуляции и сохранения клеточного объема, поддержания разности потенциалов по обе стороны мембраны, поддержания электрической активности в нервных и мышечных клетках, для активного транспорта через мембраны других веществ (сахаров, аминокислот). Большие количества калия требуются также для белкового синтеза, гликолиза, фотосинтеза и других процессов. Примерно треть всей АТФ, расходуемой животной клеткой в состоянии покоя, затрачивается именно на поддержание работы натрий-калиевого насоса. Если каким-либо внешним воздействием подавить дыхание клетки, т. е. прекратить поступление кислорода и выработку АТФ, то ионный состав внутреннего содержимого клетки начнет постепенно меняться. В конце концов, он придет в равновесие с ионным составом среды, окружающей клетку; в этом случае наступает смерть.



Магний - биогенный s-элементы II группы является макроэлементом живого организма. Существует около полутора десятков ферментов, которые активируются ионами Mg^{2+} . Этот элемент участвует в важной реакции превращения системы АДФ в АТФ. В растительном мире велика его роль – он содержится в хлорофилле - около 2%(масс). Магний накапливается в печени, а затем переходит в мышцы и кости. В мышцах он усиливает процессы обмена углеводов, а в костях вместе с кальцием является одним из важнейших веществ. При нарушении магний-кальциевого равновесия весь магний переходит в мышцы и кости, вытесняет из них кальций и вызывает рахит.

В организме человека массой 70 кг содержится 19-25 г магния; в крови – 37,8 мг/л; в костной ткани – $(7-18) \cdot 10^{-2} \%$; в мышечной ткани – $9 \cdot 10^{-2} \%$

Биологическая роль: магний принимает участие в важных процессах:

- является компонентом ряда ферментов, участвующих в углеводном и фосфорном обмене, в поддержании постоянной температуры тела, в образовании белков;
- содержится в крови и тканях, главным образом, во внутриклеточном веществе;
- поддерживает здоровую минеральную структуру костей;
- участвует в проведении импульса от нервов к мышцам;
- активирует ДНКполимеразу;
- повышает сопротивляемость к инфекциям, участвуя в выработке интегринов («клеяких» молекул), помогающих иммунным клеткам «приклеиваться» именно там, где это необходимо;
- стимулирует перистальтику кишечника, способствует желчеотделению и выведению холестерина из кишечника;
- оказывает антиспастическое и сосудорасширяющее действие, понижает артериальное давление, снимает мышечные спазмы, уменьшает менструальные боли;

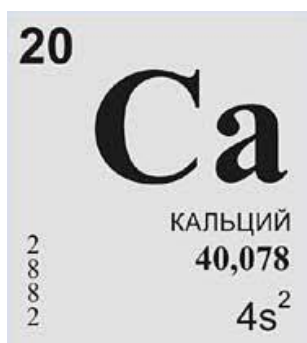
Суточная потребность: 250-500 мг, повышается при стрессах, атеросклерозе, ишемической болезни сердца, желчнокаменной и гипертонической болезни

Недостаток: заболевания кишечника; симптомы почечной недостаточности, раздражительность и нарушение эмоционального состояния; подергивание мышц, дрожание рук, мышечные судороги, дрожь и слабость в мышцах; сердечная аритмия, спазмофилия; снижение сопротивляемости организма; нарушение структуры костной ткани; гипертрофия плода; разрушение рибосом; замедление интоксикации алкоголя. Недостаток магния вызывает судорожные приступы, повышает предрасположенность к инфарктам.

Избыток: никак не сказывается на здоровом организме, при болезнях печени может вызывать сонливость, заторможенность, замедление пульса, гипотонию; паралич и асфиксия; вдыхание паров вызывает «литейную лихорадку» .

Токсичность: нетоксичен

К продуктам, богатым магнием относятся: гречишный мед, цитрусовые, злаки и крупы, финики, инжир и другие сухофрукты, овощи, особенно листовые, горох, козье молоко, яичный желток, семечки. Особенно много магния содержится в абрикосах, персиках, цветной капусте, картофеле и помидорах. Необходимое количество солей магния в организме создается за счет фруктов и овощей. Организм усваивает не более 40% магния, находящегося в пище, так как соединения этого элемента плохо всасываются кишечником.



Кальций — это жизненно необходимый макробиогенный s-элемент II группы. В организме он находится в виде ионов и в связанном состоянии с белками и липидами. Кальций является основным структурным компонентом костей, хрящей и зубов (97-99 % от общего содержания кальция в организме). Основная масса кальция у человека находится в костной и зубной тканях в виде фосфата, карбоната, фторида. Ионы Ca^{2+} могут замещаться ионами ряда щелочноземельных металлов, например, ионами стронция. Последнее приводит к тяжелым профессиональным заболеваниям.

В организме человека массой 70 кг содержится 1,4% кальция; в крови — 90 мг/л; в костной ткани — 17 %; в мышечной ткани — 0,14-0,07 %.

Биологическая роль: кальций принимает участие в важных процессах:

- является основным элементом костной ткани ($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, CaCO_3) и зубов ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$), усиливает прочность костей и зубов;
- способствует восстановлению клеток всего организма, т.к. является составной частью их ядра, клеточных и тканевых жидкостей, обеспечивает «слипание» клеток при тканеобразовании;
- обеспечивает проницаемость базальных мембран эпителиев;
- необходим для работы мышц и кроветворения;
- участвует в возбуждении и регулировке работы сердца;
- участвует в передаче нервного импульса и мышечном сокращении;
- необходим для нормального свертывания крови, лишенная Ca кровь, не свертывается на воздухе;

- оказывает существенное влияние на усвоение пищи организмом;
- обмен Ca тесно связан с обменом P, Sr, Mg.

Суточная потребность: 800 мг, 1 г дети до 7 лет, 1,4 г до 18 лет, 1,5-2 г беременные и кормящие женщины.

* потребность возрастает при повышенном потоотделении, при длительном приеме гормональных препаратов, при заболеваниях крови, кишечника, почек, эндокринных желез, аллергических состояниях;

* женщинам «за 30» необходимо принимать до 1 г ежедневно

Недостаток: тяжелые нервные расстройства, сопровождающиеся судорожными явлениями, повышенная возбудимость; размягчение костей (рахит); остеопороз; заболевания паращитовидной, щитовидной желез и надпочечников

Избыток: мочекаменная болезнь; гиперкальциемия, сопровождающаяся беспричинной тошнотой, жаждой, потерей аппетита, частыми мочеиспусканиями и судорогами; образование камней; опухоли легких и молочных желез

Токсичность: нетоксичен

Способствует усвоению: витамин D, продукты, создающие кислую среду в кишечнике (квашеная капуста, лимонный сок...).



Препятствует усвоению: избыток P (оптимальное соотношение Ca:P – 1:1,5), избыток Mg, Fe, продукты с высоким содержанием жиров, жареное мясо, злаки, щавель, шпинат, какао, отруби

К продуктам, богатым кальцием относятся: молочные продукты, особенно сыры, орехи, сардины, лосось, свекла, фасоль,

лук, шпинат и другие листовые овощи, брусника, крыжовник, яйца, гречневая и овсяная крупы, семечки подсолнуха, изюм, абрикосы, кунжут, савойская капуста и брокколи

* Ca практически не теряется при кулинарной обработке

* способен «извлекаться» из костной ткани (до 700 мг в сутки).

При дефиците кальция и наличии радиоактивного стронция, организм накапливает в костях Sr-90, что приводит к стронциевому рахиту. Радионуклид Sr-90 очень медленно выводится из организма, облучая костный

мозг и вызывая соответствующие заболевания (лучевая болезнь и образование опухолей).

При некоторых патологических процессах, когда нарушается обмен кальция, может происходить отложение его соединений на стенках клеток, кровеносных сосудов, суставов, костей, что приводит к возникновению глаукомы, атеросклероза, мочекаменной болезни, подагры.

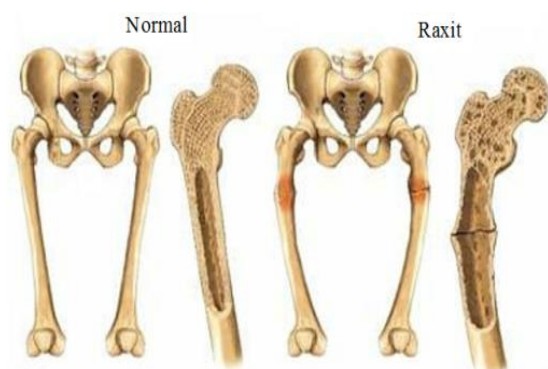
ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



РАХИТ У ДЕТЕЙ

Рахит – это заболевание, при котором происходит размягчение костей у детей, вызванное экстремальным и продолжительным дефицитом витамина D. Витамин D способствует усвоению кальция и фосфора из желудочно-кишечного тракта. Дефицит витамина D затрудняет поддержание необходимого уровня кальция и фосфора в костях, что и вызывает рахит. Поскольку дефицит витамина D и/или кальция вызывает рахит, восполнение этого дефицита, как правило, излечивает все проблемы костной ткани, вызванные рахитом.

Симптомами рахита являются: задержка развития, боли в позвоночнике,



тазовых костях и ногах, мышечная слабость. Кроме того, поскольку рахит размягчает зоны роста на концах костей ребенка, он может приводить к деформациям скелета, таким как:

- Х-образная (вальгусная) или О-образная (варусная) деформация ног;
- утолщение запястий и лодыжек;
- вдавление грудины.



Организм человека нуждается в витамине D для усвоения кальция и фосфора из пищи. Рахит может возникнуть, если ребенок не получает достаточного количества витамина D, или если витамин D не может усваиваться его организмом.

Витамин D можно получить из двух источников:

- **Солнечный свет.** Кожа человека вырабатывает витамин D под воздействием солнечного света. Однако ультрафиолет в настоящее время признан фактором риска развития меланомы, и поэтому пребывание детей на открытых солнечных лучах сильно ограничивается.

- **Пищевые продукты.** Рыбий жир, жирные сорта рыбы и яичные желтки содержат витамин D. Витамин D, в развитых странах, также добавляется в некоторые пищевые продукты, такие как молоко, крупы и некоторые фруктовые соки. У детей, которые не потребляют достаточного количества этих продуктов (и не получают заместительную терапию препаратом витамином D), может развиваться дефицит витамина D.

Грудное молоко не содержит достаточного для профилактики рахита количества витамина D. Младенцы, находящиеся на исключительном грудном вскармливании, должны получать по одной капле / 400-500 МЕ витамина D (аквадетрим, вигантол и тд) в сутки ежедневно.

При отсутствии лечения, рахит может привести к:

- Замедлению роста;
- Аномальным искривлениям позвоночника;
- Деформациям костей;
- Стоматологическим дефектам;
- Судорогам.

Лечение рахита

В большинстве случаев рахит можно вылечить с помощью назначения высоких доз витамина D и пищевых добавок, содержащих кальций. Витамин D является токсичным в высоких дозах, поэтому следует строго выполнять инструкции врача по его дозировке. Длительная передозировка витамина D может быть опасной для здоровья и жизни ребенка. Прием даже обычных доз витамина D может вызывать раздражительность и беспокойство ребенка. В связи с этим препараты витамина D необходимо принимать в первой половине дня, во избежание проблем с ночным сном.

В некоторых случаях патологические искривления костей и позвоночника, возникшие из-за рахита, могут потребовать ношения ортопедических корсетов, лечебной обуви или даже хирургической коррекции.

Большинство подростков и взрослых людей получают значительную часть необходимого им витамина D через воздействие на кожу солнечных лучей. В связи с этим необходимо

- проводить с ребенком больше времени на свежем воздухе;
- в рационе питания ребенка необходимо достаточно продуктов, богатых витамином D: жирной рыбы и яичных желтков; продуктов, искусственно обогащенных витамином D: адаптированной молочной смеси, злаков, молока и апельсинового сока;
- витамин D необходимо давать всем детям до 3 лет вне зависимости от времени года и климатических условий ежедневно в дозе 300-500 МЕ в сутки;
- на первом году жизни профилактический прием препаратов витамина D защищает ребенка от развития рахита, а в возрасте до 3 лет - снижает частоту и тяжесть хронических и рецидивирующих отитов.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Остеопороз

Остеопороз – это заболевание, связанное с потерей кальция в костях. Чаще всего оно появляется у женщин, что объясняется, прежде всего, наступлением менопаузы. В этот период наблюдается снижение содержания кальция и прочности костной ткани, в результате чего кости становятся более хрупкими и легко повреждаются. Данным недугом страдают также пожилые



люди в возрасте 60-70 лет.

Из-за остеопороза возможны переломы костей бедра, предплечья, а также позвонков в спине. Часто человек даже не подозревает о развитии у него подобного заболевания. Остеопороз имеет следующие симптомы; боли в поясничной и

грудной областях спины, сутулость, боли в позвоночнике и его деформация, повышенная усталость. Причиной недуга является уменьшение содержания кальция в костях, а также снижение количества витамина Д.

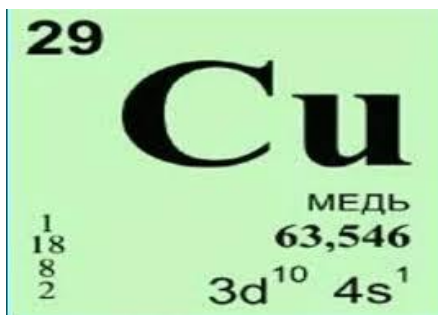
Кроме того, его появление связано со снижением физической нагрузки, чрезмерным употреблением алкоголя, курением, а также приемом некоторых лекарственных препаратов.

Профилактика и лечение остеопороза

Для профилактики остеопороза следует вести здоровый образ жизни, то есть отказаться от пагубных привычек и принимать правильную пищу с достаточным содержанием кальция и других минералов. Кроме того, полезны солнечные ванны для насыщения организма витамином Д и умеренная физическая нагрузка, без которой обойтись не удастся. Лечение остеопороза также предполагает соблюдение специальной диеты, прием медикаментов и выполнение специального комплекса упражнений.

1.4.4.2. Биологически важные d-элементы

d-элементы являются физиологически активными. Многие из них считаются жизненно необходимыми, так как стимулируют процесс кроветворения или оказывают выраженное влияние на него. Они входят в состав многих ферментов, участвуют в биоредокс процессах в живой клетке. Среди них важное место принадлежит переходным элементам, т.е. элементам, которые имеют незаполненные d подуровни. К ним относятся Си, Zn, Мп, Fe, Co, Ni, Cr, Мо и др.



Медь - незаменимый d-элементом I группы.

Это микроэлемент, который имеет важное значение для жизнедеятельности организма. Физиологическим депо является печень, кости, головной мозг. Медь в небольшом количестве также содержится в костях и головном мозге. В живых клетках медь почти целиком находится в

комплексе с белком.

Медь входит в состав многих тканевых белков и ферментов, например, оксидазы, тирозиназы, лактазы, гемоцианина, способных переносить кислород подобно гемоглобину. Медь может инактивировать фермент, катализирующий разрушение инсулина – инсулиназу. Медь повышает активность некоторых гормонов, участвует в ферментном окислении, тканевом дыхании, иммунных процессах, пигментации.

В организме человека массой 70 кг содержится 72 мг меди; в крови – 1,01 мг/л; в костной ткани – $(1-26) \cdot 10^{-4} \%$; в мышечной ткани – $1 \cdot 10^{-3} \%$

Биологическая роль: медь принимает участие в важных процессах:

- является катализатором ряда клеточных процессов, в особенности углеводного обмена; усиливает водный, газовый и минеральный обмен;
- входит в состав медьсодержащих ферментов и энзимов (цитохромоксидаза и др.), витамина В₁;
- блокирует SH-группы белков и ферментов (пепсин, амилаза и др.);
- образует комплексы с белками – купропротеины (цитохромоксидаза, церулоплазмин и др.);
- участвует в кроветворении (эритропоэз, синтез гема);
- стимулирует работу желез внутренней секреции, обладает инсулиноподобным действием;
- повышает проницаемость мембран митохондрий.

Суточная потребность: 0,5-6 мг, возрастает при мышечной работе.

Недостаток: анемия (тормозится включение Fe в гем), снижение продолжительности жизни эритроцитов; заболевания костной системы; снижаются иммунные возможности организма; прогрессирующая близорукость; тонзиллиты, диарея у грудных детей, синдром Менкеса.

Избыток: анемия, гемолитическая желтуха, перерождение печени, возможны аутоиммунные реакции, болезнь Вильсона.

Токсичность: токсическая доза - 250 мг.

Способствует усвоению: творог, сметана, сыр, соя, овсяные хлопья, чернослив, патока, яичные желтки, пиво.

Препятствует усвоению: продукты, содержащие много витамина С, фрукты, овощи.



К продуктам, богатым медью относятся: чечевица, раки, крабы, печень, сердце, хлебопродукты, картофель, чай, кофе, какао, сливы, орехи, арахис, пшеница.



Болезнь Менкеса

Болезнь Менкеса - нарушение клеточного транспорта **меди**, при котором наблюдается замедление роста, патология нервной системы, а также характерное закручивание волос, за что это состояние также называют «болезнью курчавых волос». Комплекс симптомов вызывается мутациями в гене, кодирующем АТФ-азу, участвующую в поглощении меди из пищи и передаче ионов этого металла в другие клетки.



При дефиците меди в организме может отмечаться рождение недоношенных детей, которые в раннем неонатальном периоде часто страдают гипотермией и непрямой гипербилирубинемией. У новорожденных с данной патологией отмечается развитие характерных черт лица, таких как толстые нависающие челюсти, раздутые щеки, аномальные волосы и брови, гипермобильность суставов, дивертикулы мочевого пузыря и уретры.

Длительность жизни детей с болезнью Менкеса невелика, обычно они погибают, не достигая 3-летнего возраста. Частая причина смерти — пневмония. Некоторые дети умирают внезапно в отсутствие выраженной острой патологии.

В большинстве случаев патология манифестирует в неонатальный период. К числу ее ранних клинических проявлений относят гипотермию, гипербилирубинемия, задержку физического развития. В неонатальный период у ребенка волосы, как правило, не изменены. Примерно к 2 или 3 месяцам у ребенка прослеживается отставание роста, задержка психомоторного развития и появление прогрессирующих неврологических расстройств с потерей ранее приобретенных навыков. У больных возникают различные типы эпилептических приступов. По мере развития патологии у больного отмечается спутанность волос, они тусклые, помимо этого волосы у таких больных седые или имеют цвет слоновой кости и являются достаточно

жесткими на ощупь. У некоторых больных появляются нарушения в работе сосудистой системы в виде субдуральных кровоизлияний, разрывов артерий и тромботической болезни. У больных часто возникают патологические переломы ребер, гиперрастяжимость кожи, диффузная гипопигментация кожи, гиперподвижность суставов.

Лечение

Больным с данной патологией показано введение гистидината меди в дозировке от 0,2 до 0,45 мг/день внутривенно, что обеспечивает восстановление нормального содержания ионов меди и медь-зависимых белков в сыворотке, печени и цереброспинальной жидкости. Для поддержания организма таким больным могут быть назначены витаминотерапия, основанная на преимущественном введении витаминов группы В.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Болезнь Вильсона

Болезнь Вильсона – генетическая патология, при которой нарушается обмен меди в организме, что характеризуется чрезмерным накоплением меди в органах и токсическим воздействием её на весь организм. Причиной болезни является генетический дефект веществ, которые принимают участие в обменных процессах организма, в частности, в обмене меди.

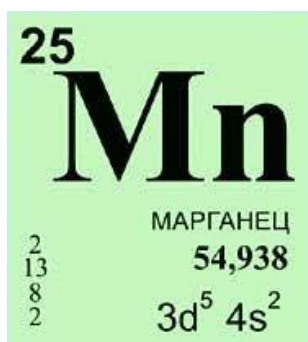
Основным признаком болезни является присутствие трех групп симптомов, характерных для поражения печени, нервной системы и глаз. У больного отмечается: желтуха, увеличение размеров печени, тяжесть и боль в правом подреберье, повышение температуры тела, гиперкинезы, паралич, судорожные припадки, нарушение глотания, нарушение координации движений, депрессия, агрессивное поведение, снижение памяти, медная катаракта.



Лечение

Больным следует рекомендовать диету с низким содержанием меди. Медикаментозное лечение необходимо применять больному пожизненно, с момента диагностирования заболевания. Назначается прием хелатов, иммуносупрессивных препаратов, противовоспалительных лекарственных средств, поливитаминов и микроэлементов, препаратов цинка, лекарств для лечения неврологических расстройств, гепатопротекторов, желчегонных средств, антиоксидантов.

Возможные осложнения: цирроз печени, печеночная недостаточность, асцит, варикозное расширение вен пищевода, кровавая рвота, мелена.



Марганец - является биогенным d - элементом VII группы. Марганец – необходимый для жизнедеятельности организма микроэлемент. Он принадлежит к числу немногих элементов, способных существовать в восьми различных состояниях окисления, однако в биологических системах реализуются только два: Mn^{2+} и Mn^{3+} , иногда Mn^{4+} . Вероятность образования и существования в организме анионных форм марганца практически незначительна из-за очень ярко выраженных их окислительных свойства. Mn^{2+} ввиду сходства с Mg^{2+} может заменять его в комплексах с ДНК. Многие комплексы Mn^{3+} , например, $(Mn(C_2O_4)_3)^{3-}$ оксалатный, вполне устойчивы.

Больше всего марганца содержится в мышцах, головном мозге, почках, печени, щитовидной железе, селезенке, костях. Дети нуждаются в больших количествах этого элемента, так как он способствует нормальному развитию и росту.

Марганец необходим для активации ряда ферментов, например, дегидрогеназы и декарбоксилазы. Без ферментов, содержащих марганец, невозможны специфические метаболические процессы, например, образование мочи.

В организме человека массой 70 кг содержится 12 мг марганца; в крови – 0,0016-0,075 мг/л; в костной ткани – $(0,2-100) \cdot 10^{-4} \%$; в мышечной ткани – $(0,2-2,3) \cdot 10^{-2} \%$.

Биологическая роль: марганец принимает участие в важных процессах: активирует процессы окисления, протекающие в клетках и тканях, входит в состав металлопротеинового комплекса ферментов (пируватдекарбоксилазы, супероксиддисмудазы и др.);

- способствует нормальному росту и развитию молодых организмов, участвует в росте костей, соединительной ткани, эмбриональном развитии внутреннего уха;
- ускоряет синтез ДНК;
- активатор ферментов (карбоксилаза и др.) и энзимов;
- стимулирует синтез холестерина и жирных кислот;
- участвует в кроветворении, синтезе витамина С, инсулина;
- регулирует работу органов репродукции, влияет на сперматогенез;
- вытесняет из организма Fe, замещает Mg в клеточных ферментативных реакциях;
- имеет аллергические эффекты.

Суточная потребность: 0,4-10 мг до 100 мг

Недостаток: снижается выработка инсулина; остеопороз; анемия при физических нагрузках; усиление эндемического зоба.

Избыток: заболевания костной системы; при вдыхании пыли, содержащей Mn развивается «марганцевая» пневмония и поражается центральная нервная система; летаргии, синдром Паркинсона.

Токсичность: токсическая доза – 10-20 мг.

Способствует усвоению:
продукты с высоким содержанием
витамина С.

Препятствует усвоению:
продукты богатые P, Ca, Fe, Cu

К продуктам, богатым

марганцем относятся: ананасы, арбуз, банан, темный рис, овес, хлебопродукты, печень, почки, орехи, мята, петрушка, соя, гвоздика, чай, красная свекла, помидор, соя, фасоль, горох, картофель, чечевица, морковь, перец, баклажаны, помидоры, горох.



30	Zn	
	ЦИНК	65,39
2 18 8 2		3d ¹⁰ 4s ²

Цинк является биогенным d-элементом 1 группы. Это незаменимый для жизни микроэлемент. Цинк оказывает нормализующее действие на сахарный обмен, поэтому входит в состав инсулина. Он активно участвует в таких жизненно важных процессах как обмен углеводов, белков и жиров. Ионы цинка активируют щелочную фосфатазу. Полагают, что ион цинка сохраняет структуру фермента и фиксирует определенные остатки аминокислот. Цинк участвует в кроветворении и деятельности желез внутренней секреции, содействует удалению из организма CO₂. В организме человека наибольшее количество цинка в сетчатке глаза, сперме, печени и мышцах.

В организме человека массой 70 кг содержится 2-3 г цинка; в крови – 7,0 мг/л; в костной ткани – $(0,75-1,7) \cdot 10^{-2} \%$; в мышечной ткани – $2,4 \cdot 10^{-2} \%$.

Биологическая роль: цинк принимает участие в важных процессах:

- является катализатором клеточных процессов;
- участвует в обмене нуклеиновых кислот и образовании их спиральной структуры;
- входит в состав многих ферментов: карбоангидразы (ускоряющего разложение гидрокарбонатов в крови, обеспечивая скорость процессам дыхания и газообмена), супероксид дисмутаза (разрушающей свободные радикалы), лактатдегидрогеназы, щелочной фосфатазы и др.;
- входит в состав инсулина, регулирующего уровень сахара в крови;
- усиливает действие гормонов гипофиза;
- участвует в формировании костной и хрящевой тканей, способствует восстановлению тканей;
- стимулирует работу тимуса, влияет на образование и созревание Т-лимфоцитов; дополнительный прием Zn уменьшает продолжительность простудных заболеваний;
- способствует усвоению и эффективности витаминов группы В;
- антидепрессант.

Суточная потребность: 15-20 мг для мужчин, 12-18 мг для женщин, 20 мг для беременных женщин, 25 мг для кормящих матерей; 4-6 мг для грудных детей.

Недостаток: гипогонадизм, нарушение роста, нарушение заживления ран, снижение остроты вкуса и обоняния, вкусовые извращения, изменения аппетита, нарушение иммунитета, подверженность простудным заболеваниям, нарушение менструального цикла, высыпания на коже, тусклые волосы, хронический дефицит Zn – одна из причин карликовости.

Избыток: угнетение окислительных процессов; возможна анемия; снижение сопротивляемости организма, вторичный недостаток Cu, повышение уровня холестерина в крови; может вызвать преждевременные роды и рождение мертвого плода; повышает риск развития СПИДа у ВИЧ-инфицированных; нарушения пищеварения.

Токсичность: соединения Zn токсичны, особенно хлорид и сульфат; токсическая доза – 150-600 мг; летальная доза 6 г; радиоактивный Zn-65 способен концентрироваться в пищевых цепях (биологическое накопление).

Способствует усвоению: белое сухое вино.

Препятствует усвоению: недрожжевое тесто; продукты богатые Cu, Ca и Fe; прием некоторых лекарств; частые диеты.

Цинк, поступающий в организм вместе с пищей, всасывается в верхних отделах тонкой кишки. Затем он поступает в печень, там он депонируется и расходуется по необходимости.



К продуктам, богатым цинком относятся: чечевица, раки, крабы, печень, птица, говядина, картофель, крабы, устрицы, креветки, хлебобулочные изделия, чай, кофе, какао, сливы, различные крупы, яичные желтки, сыр, бобы, кунжут, тыквенные семечки, овощи и зернобобовые, орехи, кофейные зерна.

Железо, кобальт и никель относятся к d – элемент семейства железа. Эти элементы являются физиологически активными и незаменимыми.



Железо – жизненно важный d – элемент VIII группы периодической системы Д.И.Менделеева. Это самый распространенный элемент, выполняет важную функцию в физиологии растений, животных и человека. Основным депо являются эритроциты, печень, селезенка, костный мозг.

Недостаток железа у растений нарушает азотистый и минеральный обмен, у животных вызывает микроцитарную анемию, у человека – алиментарную анемию – снижение уровня гемоглобина. 60 - 72% содержащегося в организме человека железа находится в гемоглобине. в виде хелатного комплекса с протопорфирином – гема. Гемоглобин выполняет две биологические функции: связывает молекулы кислорода и переносит из легких к мышцам, где они передаются молекулам миоглобина; после этого гемоглобин использует несколько аминокислот для связывания молекул углекислого газа и переносит их обратно в легкие.

В зависимости от связанного лиганда железо находится в том или ином валентном состоянии: Fe^{2+} - в гемоглобине, миоглобине; Fe^{3+} - в каталазе, оксидазах. Железосодержащие белки обладают различным действием: гемоглобин транспортирует кислород, миоглобин запасает его в связанном виде, цитохром-с-оксидаза восстанавливает кислород до воды, цитохром Р катализирует окисление кислородом, в переносе электрона участвуют цитохромы b и c. В природе известно большое число железосодержащих белков. Они участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, осуществляют перенос электронов при фотосинтезе, фиксации азота, кислорода и т.д.. Белки называются ферредоксинами. В них входит от одного до восьми атомов железа, связанных через цистеиновые остатки с полипептидными цепями.

В организме человека массой 70 кг содержится 4,2 г железа; в крови – 447 мг/л; в костной ткани – $0,03-3,8 \cdot 10^{-2}\%$; в мышечной ткани – $1,8 \cdot 10^{-2}\%$

Биологическая роль: железо принимает участие в важных процессах:

- входит в состав гемоглобина крови, необходим для «сцепки» его с кислородом; входит в состав мышечного миоглобина, стимулируя клеточное дыхание;

- входит в состав окислительных ферментов, транспортируя электроны (каталазы, пероксидазы, цитохрома и др.); входит в активный центр ряда других ферментов (гидролаз, супероксиддисмутаза);
- стимулирует внутриклеточные процессы обмена;
- является составной частью протоплазмы и клеточных ядер;
- необходим для нормального функционирования иммунной системы: белок трансферрин входит в состав лимфоцитов;

Суточная потребность: 6-40 мг: 14 мг для мужчин, 18 мг для женщин, 38 мг для беременных и 33 мг для кормящих женщин

* 10 % Fe ежедневно теряется с желчью.

Недостаток: анемия; отеки; ослабление иммунной системы и частые простудные заболевания; переутомление, раздражительность, бессонница, головная боль; «мушки» перед глазами, немеют руки и ноги; кожа сухая, ногти ломкие с поперечной исчерченностью; импотенция

Избыток: ослабление иммунной системы, избыток железа откладывается в печени, поджелудочной железе и сердечной мышце; снижает усвоение Zn; вызывает аритмию.

Токсическая доза: 150-200 мг.

Способствует усвоению: лук-порей, орехи, горох, яблоки, тушеные овощи, витамины B₂, B₆, фолиевая кислота, Cu.



Препятствует усвоению: сладкий чай, кофе, пшеница, особенно зерновые продукты тонкой обработки (булки, батоны ...), продукты с повышенным содержанием Ca, P, Zn.

К продуктам, богатым железом относятся: сушеные грибы, красное мясо (особенно кролика), темное мясо птицы (особенно индейки), печень (особенно свиная),

почки, пшеничная крупа, гречка, бобовые (особенно фасоль), арахис, миндаль, овощи (особенно цветная капуста), фрукты (особенно дыня и чернослив), какао, черника, тыквенные семечки, овсяная каша, финики, темный шоколад, шпинат и другие листовые овощи.

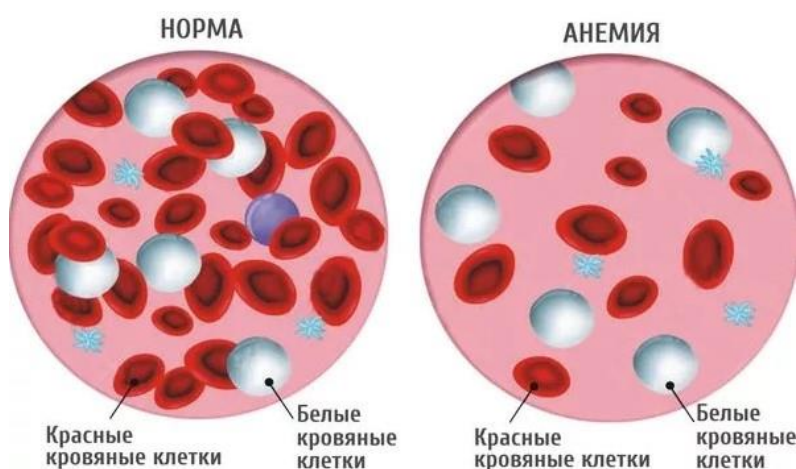
* плохо усваивается из животной пищи, еще хуже из растительной

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Железодефицитная анемия

Железодефицитная анемия (малокровие) – патологический синдром, характеризующийся уменьшением количества эритроцитов и гемоглобина крови. Она является основной гипоксии тканей и органов, так как к клеткам доставляется мало кислорода. На начальных этапах заболевания человек чувствует постоянную усталость и снижение работоспособности. Анемия железодефицитная — очень распространенный недуг, который встречается как у взрослых людей, так и у детей.



Для взрослого человека нормой является наличие в организме до 5 г железа. Любой вариант недостатка железа приводит к снижению синтеза гемоглобина и кислородному голоданию всего организма.

Симптоматика зависит от степени развития болезни. В начале заболевания проявляются следующие признаки: снижение концентрации внимания; утомляемость; ухудшение памяти; снижение аппетита; головокружение; снижение работоспособности; вялость; раздражительность; расслоение ногтей; кожа становится сухой. По мере усугубления анемического состояния эти симптомы становятся более выраженными. Уже на латентной стадии больные указывают на такие симптомы как: сухая слизистая языка; пощипывание языка; изменение вкуса — больные отдают предпочтение соленым, кислым и острым блюдам; затруднение глотания; ощущение инородного тела в горле при глотании; учащенное сердцебиение. При осмотре врач отмечает и

объективные первые признаки анемии: атрофированные сосочки языка; ощущение зуда и жжения в области вульвы при железодефицитной анемии у женщин; хейлит (заболевание, которое проявляется поражением губ в виде их побледнения, мацерации с поперечными трещинами и ярко-красной каймой на линии смыкания губ).

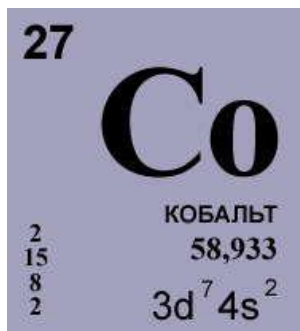
Врачи отмечают, что выраженность симптоматики зависит не только от степени анемии, но и от возраста больного и продолжительности болезни. С течением времени симптоматика расширяется. Отмечаются следующие изменения:

Кожа приобретает характерный зеленоватый оттенок, становится бледной, кожа теряет упругость, становится морщинистой, трескается, волосы становятся сухими, ломкими, приобретают сероватый оттенок и теряют блеск, становятся более редкими, быстро седеют, ногтевые пластины истончаются, теряют блеск, становятся плоскими, а при более тяжелых формах анемии отмечается койлоникия, когда ногти принимают вогнутую форму. При тяжелых формах болезни изменяется обоняние, больной приобретает извращенные вкусовые привычки, например начинает есть мел, лед, известку, сырые крупы и пр.

Лечение

Лечение железодефицитной анемии проводится длительным приёмом препаратов железа внутрь в умеренных дозах, причём существенный прирост гемоглобина, в отличие от улучшения самочувствия, будет не скорым — через 4—6 недель. Лечебные дозы назначаются до нормализации уровня гемоглобина, затем пациента переводят на профилактические дозы.

Для того чтобы восполнить необходимый для нормального кроветворения уровень железа, необходимо включить в рацион питания пациента большое количество продуктов, содержащих железо (печень, говяжий язык, постное мясо индейки, красные виды морской рыбы, гречневая и пшенная крупы, черника и персик). Большой процент железа также содержится во всех видах зелени, говядине и яйцах. Среди фруктов следует отдавать предпочтение хурме, айве и яблокам в сыром или запеченном виде. Из рациона питания больным с железодефицитной анемией рекомендовано полностью исключить продукты молочного ряда и черный чай, так они содержат в своем составе вещества, препятствующие всасыванию железа. И, напротив, продуктами-синергистами, которые следует в большом количестве употреблять совместно с железосодержащими продуктами, являются те, которые содержат большой процент витамина С (щавель, смородина, квашеная капуста, свежавыжатые фруктовые и цитрусовые соки с мякотью).



Кобальт – d элемент семейства железа, обладает высокой биологической активностью. Это жизненно необходимый микроэлемент. Основным депо являются печень, почки, кровь, селезенка, поджелудочная железа, гипофиз, щитовидная железа, яичники, костная ткань. Он входит в состав витамина В₁₂ – цианокобаламина. В витамине В₁₂ его содержится 4,0%.

В организме человека массой 70 кг содержится 14 мг кобальта; в крови – 0,0002-0,04 мг/л; в костная ткани – $(0,01-0,04) \cdot 10^{-4} \%$; в мышечной ткани – $(0,028-0,65) \cdot 10^{-4} \%$.

Биологическая роль: кобальт принимает участие в важных процессах:

- влияет на рост и развитие организма;
- один из главных компонентов витамина В₁₂;
- участвует в процессе кроветворения, стимулирует образование эритроцитов и гемоглобина и способствует извлечению Fe из депо, препятствует возникновению малокровия;
- обладает нейрофизиологическим действием: повышает возбудимость адренореактивных систем, снижает чувствительность хеморецепторов к ацетилхолину, угнетает нервно–мышечную передачу, обладает эпилептиформным эффектом;
- влияет на все виды обмена, участвует в распаде углеводов;
- угнетает дыхание тканей костного мозга, печени, почек;
- участвует в синтезе ряда ферментов (глициндипептидазы, холинстеразы, ацилазы), гормона щитовидной железы.

Суточная потребность: 0,005-1,8 мг.

Недостаток: анокальтоз, злокачественная анемия (малокровие), задержка роста, авитаминоз В₁₂, усиление эндемического зоба.

Избыток: полицитомия (увеличение числа форменных элементов крови); гипертиреоз, сердечная недостаточность, угнетение синтеза витамина В₁₂.

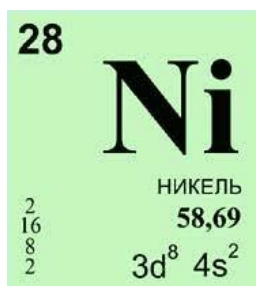


Токсичность: токсичны легко растворимые соединения Co, токсическая доза – 500 мг

Способствует усвоению: присутствие Fe

Препятствует усвоению: избыток Cu

К продуктам, богатым кобальтом относятся: печень, молоко, рыба, щавель, бобовые, мед, вода, пиво, груши, капуста.



Никель – d элемент семейства железа, обладает высокой биологической активностью. Это жизненно необходимый микроэлемент. По своему поведению в биосистемах близок к кобальту. Он концентрируется в печени, почках, поджелудочной железе, гипофизе, коже, в роговице глаз. В настоящее время появляются данные о специфическом влиянии никеля на ферментативные процессы, например, обнаружено его вхождение в состав уреазы, участвующей в расщеплении мочевины.

В организме человека массой 70 кг содержится 1 мг никеля; в крови – 0,01-0,05 мг/л; в костной ткани – $0,7 \cdot 10^{-4} \%$; мышечная ткань – $(1-2) \cdot 10^{-4} \%$.

Биологическая роль: никель принимает участие в важных процессах:

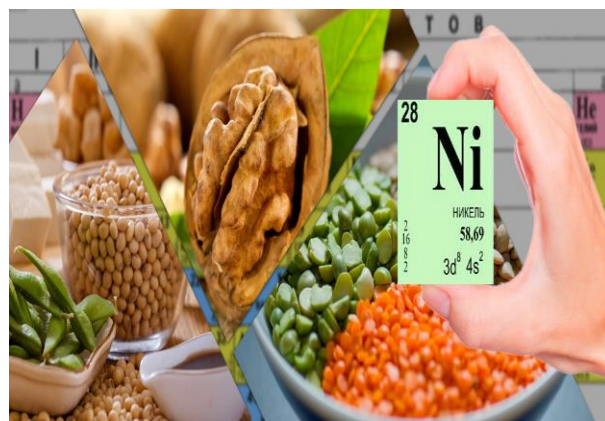
- стимулирует процессы кроветворения;
- угнетает нервно-мышечную передачу;
- канцероген;
- стимулирует ферментативные процессы.

Суточная потребность: 0,3-0,5 мг.

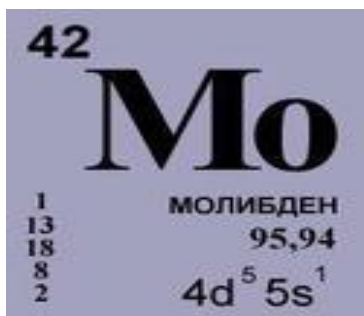
Избыток: бронхиальный рак, контактные дерматиты, повышенная ломкость костей

Токсичность: карбонил Ni высокотоксичен, токсическая доза – 50 мг (для крыс)

К продуктам, богатым никелем относятся: бобовые культуры горох, чечевица, фасоль, орехи.



Молибден является физиологически активным d –элементом VI группы.



Молибден имеет физиологическое значение и для растений, и для человека. В организме человека молибден концентрируется в печени, почках, надпочечнике, пигментной оболочке глаза. У растений он способствует усвоению азота, входит в состав фермента нитратредуктазы.

В организме человека массой 70 кг содержится: в крови – 0,001 мг/л; в костной ткани – $0,7 \cdot 10^{-4} \%$; в мышечной ткани – $0,018 \cdot 10^{-4} \%$.

Биологическая роль: молибден принимает участие в важных процессах:

- входит в состав некоторых ферментов (ксантиноксилазы, альдегидоксилазы, сульфатоксидазы), участвуя в тканевом дыхании;
- усиливает фосфорно-кальциевый обмен, влияет на углеводный, пуриновый обмен;
- участвует в синтезе витамина С;
- предупреждает подагру;
- регулирует внутрисекреторную функцию половых желез, помогая при импотенции и нормализуя менструальный цикл;

Суточная потребность: 0,05-0,35 мг

Недостаток: кариес зубов, малокровие

Избыток: эндемическая подагра или молибденовый токсикоз, болезни сердечно-сосудистой системы; нарушение пуринового обмена

Токсичность: токсичны растворимые соединения; токсическая доза – 5 мг; летальная доза – 50 мг (для крыс)

К продуктам, богатым молибденом относятся: злаки, бобовые, молоко, морковь, капуста.





Хром - физиологически активный d –элемент VI группы. Хром широко распространен в растительном и животном мире, однако о его физиологической роли в настоящее время известно немного. В организме хром концентрируется в волосах и ногтях. Он входит в активный центр фермента трипсина.

В организме человека массой 70 кг содержится 6-12 мг хрома; в крови – 0,006-0,11 мг/л; в костной ткани – $(0,1-3,3) \cdot 10^{-4} \%$; в мышечной ткани – $(2,4-8,4) \cdot 10^{-2} \%$.

Биологическая роль: хром принимает участие в важных процессах:

- влияет на углеводный баланс при диабете;
- стимулятор;
- фактор толерантности к глюкозе, обеспечивает организм энергией для превращения углеводов в глюкозу;
- способствует снижению уровня холестерина в крови;
- входит в состав фермента, который ускоряет усвоение инсулина;
- канцероген, особенно трех- и шестивалентный Cr, попадая в организм в виде паров и пыли вызывают рак легких.

Суточная потребность: 0,01-1,2 мг

Недостаток: нарушение толерантности к глюкозе; обызвесткование сосудов; диабет (тип II).

* риск развития дефицита Cr высок у беременных и кормящих женщин, т.к. плод усиленно его аккумулирует.

Токсичность: токсичны растворимые соединения, токсическая доза – 200 мг; летальная доза 3,0 г.

Способствует усвоению:
продукты, богатые витамином С.

Препятствует усвоению:
волокнистая пища (морковь, свекла, капуста), продукты богатые Fe и Mn, легкоусвояемые углеводы, систематический прием инсулина.



К продуктам, богатым хромом относятся: яблоки, устрицы, морские моллюски, отруби, говяжья печень, мясо птицы, перловая крупа, дрожжи, пиво, грейпфрутовый сок, пророщенная пшеница.

1.4.4.3. Биологически важные р - элементы



Углерод – является физиологически активным р – элементом IV группы. Углерод является основой органического мира всех живых организмов. В организм человека углерод поступает с продуктами питания растительного происхождения, а также с питьевой водой в виде карбонатов и бикарбонатов. Из организма он выделяется в основном с выдыхаемым воздухом (около 90% углерода, поступающего в организм ежедневно с естественными продуктами питания). Углерод – один из важнейших макробиогенных элементов. Он входит в состав белков (около 52%), молекулы ДНК и РНК (около 37%), ферментов, гормонов, витаминов.

В организме человека массой 70 кг содержится 14,7 кг углерода (21 % массы тела); в костной ткани – 36 %; в мышечной ткани – 67 % углерода.

Биологическая роль: углерод принимает участие в важных процессах:

- входит в состав белков, жиров, углеводов, нуклеиновых кислот, гормонов, ферментов, витаминов и др.;
- углекислота крови возбуждает дыхательный центр, расширяет мозговые сосуды, повышает возбудимость сердечной мышцы;
- гидрокарбонаты калия и натрия входят в состав буферных систем крови и тканей, поддерживающих рН организма;
- уксусная кислота принимает участие в синтезе холестерина.

Суточная потребность: 300 г с пищей

Недостаток: в пище— общее истощение организма, снижение мозговой деятельности.

Избыток: при повышенном содержании CO_2 – кислородное голодание, при длительном поступлении в легкие угольной пыли возникает заболевание антракоз.

Токсичность: в свободном виде не токсичен, токсичны соединения (CO , CO_2 , HCN , CS_2 , COCl_2 и др.)

К продуктам, богатым углеродом относятся: пищевые продукты (углеводы, белки, жиры, витамины и т.д.) минеральные воды.



ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Антракоз

Антракоз - это поражение легких, которое возникает в следствии длительного вдыхания угольной пыли и ассоциированное с возникновением легочного фиброза. Возникновение заболевания связывают с систематическим вдыханием угольной пыли, содержащейся во вдыхаемом воздухе в высокой концентрации и наличии предрасполагающих факторов. Чаще всего, заболевания выявляется у шахтеров, а также работников коксохимических заводов, горно-обогатительных комбинатов. К факторам, повышающим вероятность развития антракоза, относят курение, невыполнение правил охраны труда, нарушение технологического процесса угледобычи, а также хронические заболевания органов дыхания.

Угольная пыль проникает в дыхательную систему репарационным путем. Некоторая ее часть оседает на слизистой носоглотки, трахеи, бронхов и посредством движения ресничек мерцательного эпителия

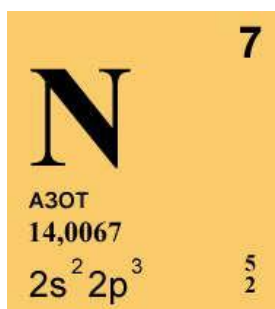


выводится из организма. В случае высокой концентрации и систематического проникновения угольная пыль попадает в нижние отделы дыхательной системы. Лимфогенным путем микрочастицы угольной пыли могут проникать в регионарные и другие лимфатические узлы. У больных с антракозом поверхность легких приобретает типичный для заболевания пятнистый вид и серо-черный цвет, а на фоне хронического раздражения легких угольной пылью у больного формируется хронический катаральный бронхит и наблюдается скопление угольных масс в межуточной ткани, что становится причиной возникновения десквамативной интерстициальной пневмонии с последующей трансформацией в цирроз легких. Больные жалуются на повышенную утомляемость, кашель, одышку при физических нагрузках, боли в грудной клетке и торакалгию.

Пациенты с антракозом входят в группу риска по развитию туберкулеза дыхательной системы. Легочный антракоз может сопровождаться антракозом кожи и скоплением частиц угля в дерме.

После постановки диагноза потребуется исключить контакт больного с угольной пылью, также пациенту рекомендуют по возможности исключить контакт с любой пылью, уменьшить физические нагрузки, отказаться от курения и свести к минимуму вероятность заражения вирусной инфекцией.

Для улучшения состояния больным назначают бронхолитики, витамины и стероидные препараты.



Азот – является биологически активным р – элементом V группы. Это один из основных биогенных макроэлементов. Такие важные части клеток, как протоплазма и ядро, построены из белковых веществ. Белок не может существовать без азота, а без белка нет жизни. Первичными же структурными элементами белков являются аминокислоты, само название которых говорит о том, что это азотсодержащие соединения. В воздухе сожержится 78% азота.

В организме человека массой 70 кг содержится 2,1 кг азота (3 % массы тела); в крови – 3,1 мг/мл; в мышечной ткани – 7,2 %; в костной ткани – 4,3 %

Биологическая роль: азот принимает участие в важных процессах:

- входит в состав белков, аминокислот, нуклеиновых кислот, АТФ и других важных веществ;
- аммиак нейтрализует избыточные кислоты в организме;
- оксид азота (NO) – один из важнейших иммуностропных медиаторов, стимулирует фагоцитоз и киллинг внутриклеточных паразитов;
- оксид азота (NO) участвует в поддержании системной и локальной гемодинамики;
- оксид азота (NO) выступает в роли нейротрансмиттера в желудочно-кишечном тракте, мочевыводящей и половой системе;

Суточная потребность: данные отсутствуют, но доза велика (8-16 г азота).

Недостаток: при дефиците белка общее замедление роста организма.

Избыток: Кессонова болезнь, при повышении давления развивается удушье.

Токсичность: соединения токсичны (все оксиды, аммиак и др.). Оксиды азота относятся к соединениям II класса опасности, вызывают отек легких.

В состав белков в среднем входит 15 – 17% азота. Катализаторы жизненных процессов – ферменты, а также большинство гормонов и витаминов содержат азот. В живом организме постоянно происходит и разрушение клеток, и воспроизводство их (непрекращающийся распад и синтез белков). Человек получает азот не из воздуха, а из азотсодержащей пищи. Длительное безбелковое питание неизбежно приводит к смерти. Потребность в белке взрослого человека, занимающегося умственным трудом, составляет около 100г, физическим – около 130-150г. Это количество человек получает с пищей при нормальном питании. Белки пищи, прежде чем усваиваются организмом, расщепляются до составляющих их аминокислот. Фонд аминокислот расходуется на биосинтез белков и многих других

соединений, на энергетические затраты и образование конечных продуктов обмена, подлежащих выведению. Все также содержат азот.

Многие лечебные препараты – аминокислоты, витамины, гормоны, антибиотики содержат азот в такой форме, в которой он необходим для жизнедеятельности.

К продуктам, богатым азотом относятся: продукты животного происхождения - мясо, рыба, курица, яйца, сыры, земляные орехи, кедровые орехи, фасоль, арахис, горох, молочные продукты.



ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Кессонная болезнь

У водолазов, работающих на больших глубинах, иногда возникает так называемая кессонная болезнь. В скафандры водолазов воздух подается под давлением и, следовательно, в крови водолазов растворяется повышенное количество газов.

При слишком быстром поднятии на поверхность давление в скафандрах резко понижается, и значительная часть газов крови выделяется в виде пузырьков, на которых образуется поверхностная пленка из содержащихся в крови поверхностно-активных веществ.

Пузырьки газов закупоривают мелкие сосуды в различных тканях и органах, что приводит к тяжелому заболеванию или даже гибели человека.

Водолазы, однако, хорошо знакомы с кессонной болезнью, возникающей, если человек, погрузившийся глубоко под воду, слишком быстро поднимается



наверх. Азот, растворенный в крови, при этом выделяется в виде пузырьков. Таким образом, вещества, на первый взгляд совершенно безвредные, такие, как азот, могут при определенных условиях стать опасными и для человека. Подобная же патология может возникнуть и в результате резкого падения атмосферного давления при разгерметизировании скафандров летчиков и кабин самолетов при высотных полетах.

Для лечения кессонной болезни больного помещают в барокамеру, где создают большое давление. Пузырьки газов вновь растворяются в крови при последующем медленном (в течение нескольких суток) снижении давления в барокамере избыток газов удаляется из крови через легкие.

Р	15
ФОСФОР	
30.973	5
$3s^2 3p^3$	8 2

Фосфор – является биологически активным р – элементом V группы. Это необходимый элемент в живых организмах. Большое его количество находится в почве, из нее он попадает в растения, из них переходит в организм человека и животных.

Основная часть фосфора в организме человека (-86%) находится в виде трудно растворимого фосфата кальция в костях и зубах. Кости человека состоят в основном из гидроксилапатита, эмаль зубов содержит гидроксилапатит с примесью фторапатита. Часть фосфора находится в мягких тканях.

В организме человека массой 70 кг содержится 780 г фосфора; в крови – 345 мг/л; в костной ткани – 6,7-7,1 %; в мышечной ткани – 0,3-0,85 %;

Биологическая роль: фосфор принимает участие в важных процессах:

- входит в состав белков, витаминов, нуклеиновых кислот, ферментов, фосфолипидов и др.;
- участвует в образовании макроэргических соединений (АТФ, креатин-фосфат);
- участвует в формировании костной ткани ($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, CaCO_3) и зубов ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$);
- активно участвует в обмене белков, жиров, углеводов;
- играет ведущую роль в обменных процессах, протекающих в мышцах;
- гидрофосфаты К и Na входят в состав буферных систем крови и тканевых жидкостей, поддерживающих рН организма;
- стимулирует процессы запоминания;

Суточная потребность: 1,2 г; новорожденным – 0,12г, детям до 1 года – 0,8 г, до 10 лет – 1,65 г, до 15 лет – 1,7-1,8 г, беременным и кормящим женщинам – 1,5 г.

Недостаток: гипофосфатемия, характеризующаяся торможением образования макроэргических соединений, РНК, ДНК, задержкой минерализации костей (рахит, остеомалация, остеопороз, кариес зубов); снижение показателей работы нервной системы и интеллектуальной деятельности; снижение репродуктивных возможностей спермы; потеря аппетита

Избыток: гиперфосфатемия, приводящая к фосфорнокислой подагре (отложение фосфорнокислого кальция в мягких тканях и суставах), болезни Педжета (деформация костей из-за неравномерного отложения солей Са и Р), мочекаменная болезнь.

Токсичность: фосфаты нетоксичны; Р₄ и многие соединения Р высокотоксичны, летальная доза Р₄ – 60 мг; радиоактивный Р-32 способен концентрироваться в пищевых цепях (биологическое накопление).

Способствует усвоению: продукты, богатые кальцием.

Препятствует усвоению: пшеничный хлеб и крупы из хлебных злаков, хронический алкоголизм; избыток Са, Мп.

* обмен Р очень тесно связан с обменом Са, оптимальное соотношение Са: Р – 1:1,5.

К продуктам, богатым фосфором относятся: жирный творог, рыба, ржаной хлеб, орехи, фасоль, горох, соя, кукуруза, листовые овощи (шпинат, салат, капуста). Обычно всасывается около 70% потребляемого с пищей фосфора.



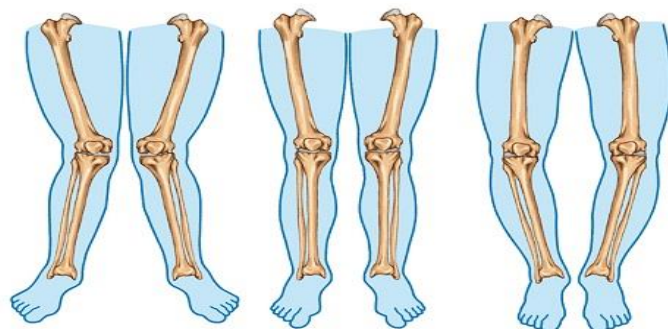
ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Болезнь Педжета

Болезнь Педжета — хроническое заболевание, развивающееся вследствие нарушенного костного ремоделирования, приводящее к увеличению размера и деформации костей, проявляющееся болями в костях, патологическими переломами и артритами близлежащих суставов, в редких случаях с развитием

злокачественного процесса (саркома Педжета). В большинстве случаев поражаются осевой скелет и такие его отделы, как таз, бедренная кость, большеберцовая кость, поясничный отдел позвоночника, лопатка, кости черепа. Больные предъявляют



жалобы на сильные костные боли, деформации костей, глухоту и патологические переломы, однако, встречаются случаи бессимптомного течения заболевания. Глухота может быть вызвана сдавлением слухового нерва или вследствие остеосклероза височной кости. При тяжелом течении болезни Педжета (15% случаев) происходит формирование артериовенозных фистул в костях с развитием такой сердечно-сосудистой патологии, как гипертрофия сердца, сердечная недостаточность, кальцификация митрального клапана. Могут наблюдаться неврологические симптомы: избыточное давление на головной мозг, спинной мозг, нервные корешки, снижение (синдром обкрадывания) кровоснабжения головного и спинного мозга, нарушения слуха и зрения.

Лечение

В первую очередь лечение должно быть направлено на купирование болевого статуса. Назначают анальгетики или НПВП, если эти мероприятия неэффективны, то следует применять бисфосфонаты. Препаратами выбора при болезни Педжета являются аминобисфосфонаты (золедроновая кислота). Они подавляют биохимические маркеры костного метаболизма. При резистентности к данной терапии применяют синтетический кальцитонин как альтернативу^[1].

8	O
6	КИСЛОРОД
2	15,999
	$2s^2 2p^4$

Кислород – является биологически активным р – элементом VI группы. Это один из наиболее жизненно важных макроэлементов. Кислород является важной составной частью углеводов, жиров, белков, всех органов, тканей, биологических жидкостей и др. В воздухе содержится 23,15% по массе кислорода.

В организме человека массой 70 кг содержится 43,4кг (62% массы тела) кислорода; в костной ткани – 28,5 %; в мышечной ткани – 16,0 % кислорода.

Биологическая роль: кислород принимает участие в важных процессах:

- входит в состав воды, белков (17,9 %), жиров (22,4 %), углеводов (49,38 %), нуклеиновых кислот и др.;
- участвует в тканевом и клеточном дыхании: окисляет жиры, белки и углеводы, поступающие с пищей;
- вода является основным компонентом организма;
- обезвреживание токсинов в организме.

Суточная потребность: 300-400 л (280 мл/мин).

Недостаток: асфиксия, гипоксия, смерть от удушья. Снижение содержания кислорода в организме уменьшает его защитные свойства. Кислород с угольной кислотой (карbogen) возбуждает дыхательный и сосудодвигательный центры.

Избыток: брадикардия, сосудосуживающий эффект, увеличение сопротивления периферических сосудов, замедление кровотока, усиление свертываемости крови; при давлении 3 атм – безгемоглобиновый способ доставки кислорода, снижение содержания гемоглобина, снижение фагоцитарной активности, снижение скорости усвоения глюкозы и угнетение мозговой деятельности.

Токсичность: токсичен в виде O_3 .

* O_3 – озон аллотропное видоизменение кислорода. Озон O_3 и кислород O_2 хотя и состоят из атомов одного и того же химического элемента, но представляют собой совершенно различные вещества. В природе озон образуется во время грозы вследствие электрических разрядов. В медицине широко применяется метод лечения озонотерапия.

* при увеличении содержания кислорода в воздухе до 30-40 % происходит кислородная интоксикация, сопровождающаяся острым оксидозом, поражением ЦНС, легочным ожогом, кислородной пневмонией.

Взрослый человек в состоянии покоя использует для дыхания около 0,5м³ воздуха в час, и только пятая часть кислорода, содержащаяся в этом количестве воздуха, удерживается в организме. Остальное количество кислорода необходимо для поддержания парциального давления, способствующего диффузии через легочные альвеолы.

Кислородом богаты: воздух, пища, вода, кислородный коктейль.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Кислород в медицине

Область применения кислорода в медицине обширна, она включает обогащение газовых смесей, наполнение кислородных подушек, изготовление кислородных коктейлей. Медицинский кислород характеризуется высокой концентрацией, отсутствием примесей. Сегодня чаще всего применяются кислородные концентраторы – они зарекомендовали себя благодаря надежности, безопасности эксплуатации, мобильности систем и экономичности.

Использование кислорода в медицине связано с неотложными ситуациями, когда необходимо обеспечить подачу наркоза, проведение обширных хирургических операций или реанимационных действий. В этих случаях осуществляется искусственная вентиляция легких. Также этот газ нужен при лечении ряда заболеваний – помимо хронической дыхательной недостаточности, кислород требуется при инфарктах и инсультах. Кислородотерапия незаменима при лечении ряда заболеваний: бронхиальная астма, пневмония, туберкулез, обструктивный бронхит, гипоксии, аллергии, интоксикация. В медицине использоваться кислород может для газоснабжения реанимационных отделений, в стационаре, поликлиниках, санаториях, спортклубах, детских учреждениях для профилактики болезней, укрепления иммунитета. Источник



жизни на планете – кислород – востребован при лечении анаэробных инфекций и улучшении трофики тканей, репаративных процессов.

В большинстве случаев газ вводится ингаляторным методом при искусственной и естественной вентиляции легких. Кислород в медицине может использоваться в чистом виде или в составе газовых смесей. Для неингаляторного введения практикуют подкожное, внутрисосудистое, внутриполостное, энтеральное и другие способы введения. Особенно популярен прием кислородных ванн или применение кислородных баллончиков, концентраторов, коктейлей.

Кислородный коктейль

Кислородный коктейль – это продукт в виде пены, который часто можно встретить в парках, на ярмарках, а также в аптеках и санаториях. Кислородный коктейль полезен, обладает определенными положительными свойствами, и используется даже при лечении некоторых заболеваний. До 90 — 95% всего стаканчика коктейля составляет сам кислород. Вкусовая основа, как правило, это соки, сиропы, фиторастворы. Иногда используют морсы. А при аллергии, например, на какие-то вкусовые составляющие его можно сделать даже на основе воды. И компонент, который образует пену и удерживает кислород в напитке, чаще всего это корень солодки, порошкообразный яичный белок или раствор желатина. Хотя кислородный коктейль не является лекарственным средством, а только вспомогательным, он имеет вполне определенные свойства. Кислородный коктейль насыщает организм кислородом и предотвращает кислородное голодание, благотворно действует на сердечно-сосудистую и дыхательную системы, способствует налаживанию работы ЖКТ, устранению запоров, повышает защитные свойства организма, стрессоустойчивость, улучшают общее самочувствие, тонизирует, повышает работоспособность. Кислородный коктейль снижает риск образования тромбов, улучшает метаболизм и кровообращение, повышает концентрацию внимания и память. Беременным также полезно пить кислородный коктейль, который помогает при сильном токсикозе. К тому же и сейчас его иногда назначают для устранения гипоксии плода.





Озонотерапия

Один из методов, который воздействует на организм системно и гармонизирующе, — **озонотерапия**.

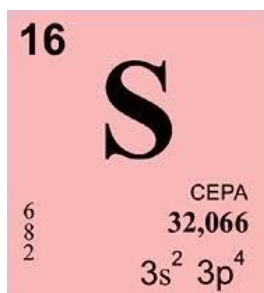
Кислород, которым мы дышим, это две молекулы (O_2). Озон — это три молекулы кислорода (O_3), связанные друг с другом. Чтобы превратить обычный кислород в озон, необходимо электричество (именно поэтому характерный запах озона (свежести) мы ощущаем во время грозы). Когда обычный кислород проходит через электричество, дополнительная свободная молекула делает озон полезным, и получается своего рода «суперкислород». Он может применяться в медицине в качестве антибактериального, противовирусного и противогрибкового средства, что и делает озонотерапию лечебной процедурой. *Озонотерапия* — это введение озона в кровотоки. То есть для того, чтобы получить лечебный эффект, необходимо вводить сжиженный газ непосредственно в ткани или кровь при помощи шприца или специальных приборов.



Виды озонотерапии

1. Озонотерапию различают по способу введения в ткани и/или кровотоки. Его выбирает врач, исходя из заболевания и индивидуальных особенностей;
2. введение озона шприцом вокруг области воздействия. Применяется при проблемах суставов, в косметологии, при ожогах и язвах;
3. капельница с озоном — при иммунных проблемах, как общеукрепляющее, восстанавливающее, профилактическое средство;
4. тампоны с озонированным маслом при гинекологических заболеваниях;

5. введение озона ректально, при проблемах с кишечником.



Сера - биологически активный р-элемент VI группы. Это незаменимый компонент живых организмов, который входит в состав многих белков и важных аминокислот, являющихся составной частью белковых молекул. Сера входит также в состав гормонов, витаминов и нуклеиновых кислот. В живом организме сера, входящая в состав серосодержащих аминокислот ферментативно окисляется до сульфатов, частично образуются тиосульфаты, полиотионовые кислоты и элементарная сера.

В организме человека массой 70 кг содержится 140 г серы; в крови – 1800 мг/л; в костной ткани – 0,05-0,24 %; в мышечной ткани – 0,5-1,1 %.

Биологическая роль: сера принимает участие в важных процессах:

- является структурным компонентом почти всех белков, некоторых аминокислот (цистеин, цистин, метионин), витаминов, биологически активных веществ (гистамин, биотин и др.);
- является структурным компонентом инсулина и других гормонов, тем самым участвует в обмене веществ;
- активирует некоторые протеолитические ферменты, входит в активные центры молекул ряда ферментов в виде SH-групп;
- необходима для нормальной работы печени;
- участвует в свертывании крови;
- участвует в синтезе коллагена, входит в состав хрящевой ткани, волос, ногтей;
- обладает лекарственными эффектами (серные мази применяют при кожных заболеваниях).

Суточная потребность: 850-1500 мг.

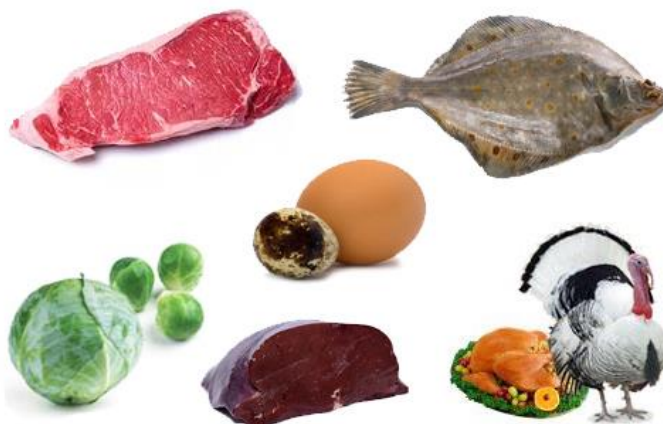
Недостаток: тусклые, не блестящие волосы, облысение; хрупкость и ломкость костей; снижение уровня сульфатаз в организме приводит к энзимопатиям.

Избыток: заболевания дыхательных путей, ложный круп; у маленьких детей – «обструктивный бронхит»; конъюнктивиты; изменения печени.

Токсичность: не токсична, многие соединения токсичны, например, сероводород – нервно-сердечный яд, SO_2 и влага воздуха образуют «кислотные дожди»

Продукты питания богатые серой (S)

К продуктам, богатым серой относятся: мясо, курица, рыба, яйца, молоко, белокочанная и цветная капуста, лук, салат, шпинат, морковь, репа, хрен, горчица, бобовые.



Фтор - биологически активный p –элемент VII группы. Он встречается в основном в виде соединений. Наибольшее значение имеют минералы: плавиновый шпат (флюорит), криолит, фторапатит. Содержание фтора в питьевой воде влияет на состояние зубов у человека и животных. Нормой считается содержание 1мг фтора в 1л воды; при содержании меньше 0,5мг/л развивается кариес, а свыше 1,2мг/л наблюдается крапчатость эмали, то есть в обоих случаях зубы быстро разрушаются. Смесью хлорида и фторида кальция в суспензии желатины фторируют воду.

В организме человека массой 70 кг содержится 2,6 г фтора; в крови – 0,5 мг/л; в костной ткани – 0,2-1,2 %; в мышечная ткань – $0,05 \cdot 10^{-4} \%$.

Биологическая роль: фтор принимает участие в важных процессах:

- участвует в процессе образования костей и зубов ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)$) и тканей эктодермального происхождения (волос, ногтей, эпидермиса);
- оказывает влияние на ферментативные процессы: снижает обмен углеводов, жиров, нормализует фосфорно-кальцевый обмен;
- влияет на иммунобиологическое состояние организма;
- угнетает функцию щитовидной железы, т.к. является антагонистом йода. При введении в организм больших количеств фтор замещает йод, содержащийся в гормоне тироксине и тем самым угнетает деятельность щитовидной железы;
- в организме образует комплексные соединения с кальцием, магнием и другими элементами – активаторами ферментных систем;
- препятствует накоплению Sr.

Суточная потребность: до 3 мг (1/3 с пищей, 2/3 с водой).

Недостаток: кариес зубов, неравномерность роста костей; снижение иммунитета.

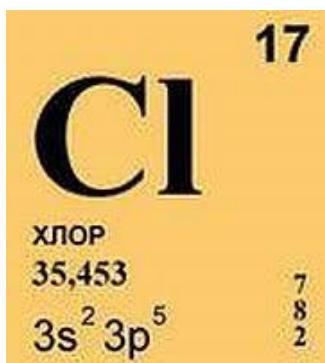
Избыток: «крапчатость» эмали зубов или флюороз (изъеденность и ломкость костей и зубов), остеопороз (разрыхление костей), кальцификация тканей; потеря чувствительности; нарушение процессов окисления и общее истощение организма; снижение уровня гемоглобина крови; угнетение образования коллагена; костная резорбция и кальцификация сосудов.

* накапливается в большей степени в растущих организмах

Токсичность: некоторые соединения, например, HF и газообразный F₂, очень токсичны; токсическая доза – 20 мг (F⁻), летальная доза – 2г (F⁻);

Препятствует усвоению: витамин С.

К продуктам, богатым фтором относятся: питьевая вода, морепродукты, морская рыба, орехи, печень, овсяная крупа, баранина, говядина редиска, картошка, морковь, зубная паста.



Хлор – является биологически активным р – элементом VII группы. Это макроэлемент, необходимый для нормальной жизнедеятельности организма. Хлор – активный металлоид. Это газ желто - зеленого цвета с резким удушливым запахом. Он вызывает раздражение слизистых оболочек дыхательных путей, жжение во рту и кашель, а вдыхание больших его количеств может привести к смерти от удушья, так как этот элемент, вдыхаемый вместе с воздухом, даже в малых количествах разъедает слизистую оболочку легких (она становится проницаемой для воды, и плазма крови проникает через нее в альвеолы и наступает отек легких). Поэтому предельно допустимая концентрация хлора в воздухе – 0,001мг/л.

В организме человека массой 70 кг содержится 95 г хлора; в крови – 2890 мг/л; в костной ткани – 0,09 %; в мышечной ткани – 0,2-0,52 %.

Биологическая роль: хлор принимает участие в важных процессах:

- активизирует некоторые ферменты;
- принимает участие в регуляции осмотического давления крови и нормализации водного обмена, поддерживает кислотно-щелочное равновесие;
- служит источником для образования соляной кислоты в желудке;
- участвует в передаче нервного импульса;
- влияет на рост волос и ногтей;
- способен нарушать структуру двойной спирали ДНК и вызывать ее денатурацию;
- обладает бактерицидным действием.

Суточная потребность: 3,0-6,6 мг.

Недостаток: гипохлоремия (нарушение функций желудочно-кишечного тракта вследствие пониженной активности желудочного сока и слюны), повышенная утомляемость, спутанное дыхание.

Избыток: гиперхлоремия (повышение кислотности желудочного сока, расстройства пищеварения), повышение общей кислотности организма, снижение аппетита, перевозбуждение нервной системы.

Токсичность: газообразный Cl (Cl_2) и многие другие соединения Cl очень токсичны.

Препятствует усвоению: лечение диуретиками, болезни почек.

В организме хлор преимущественно сосредоточен во внеклеточной жидкости, участвует в образовании соляной кислоты, которая составляет 0,4 – 0,5% желудочного сока и ускоряет гидролиз белков, обеспечивает высокую активность протолитических ферментов и обладает бактерицидными свойствами. В организме человека содержится примерно 0,25% аниона хлора. Он необходим для поддержания нормальной жизнедеятельности, так как создает благоприятную среду для действия протолитических ферментов желудочного сока, влияет на электропроводность клеточных мембран, принимает участие в образовании буферной системы крови, водно-солевом обмене.

К продуктам, богатым хлором относятся: поваренная соль, капуста, рыба, печень трески, яичный желток, сыр, шпинат, помидоры, хлеб, консерванты.





Недостаток и избыток хлора в организме

Недостаток микроэлемента хлора возникает часто при обезвоживании, обильном потоотделении, рвоте или поносе при отравлениях, а кроме того при приеме слабительных и мочегонных препаратов.

Кратковременная нехватка вызывает чувство вялости и сонливости, ухудшение аппетита и появление сухости в ротовой полости, что приводит к потере вкусовых ощущений. Может появляться слабость в мышцах.

При хронических нехватках поражаются уже кожные покровы, выпадают волосы и повреждаются зубы.

Острый недостаток хлора вызывает тяжелые состояния, которые могут привести к коме и смертельному исходу. *К счастью, процесс может быть обратимым, при условии своевременного восстановления баланса хлора в организме.*

Избыток хлора в организме может вызывать последствия не менее опасные, чем его нехватка. Особенно высок риск получить передозировку человеку, работающему на соответствующем предприятии химической, фармацевтической промышленности – при вдыхании концентрированных паров, химических ожогах. Такие поражения могут привести к остановке дыхания.

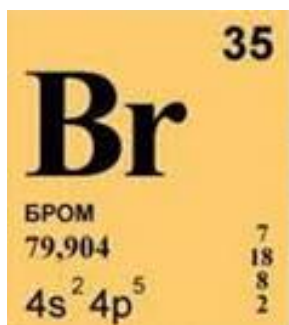
Также причиной служит прием лекарств от некоторых заболеваний, который и приводит к накоплению жидкости во всех тканях организма и появлению рези в глазах, головных болей и болей в груди, воспалительных процессов в бронхах и токсическому отеку легких. Такое накопление особенно опасно для людей, страдающих приступами гипертонии.

Хлор в «питьевой» воде может создавать такие соединения, которые вызывают гастриты и острые респираторно-вирусные болезни, не говоря уже об очень опасных онкологических заболеваниях.



При попадании в организм 15 грамм хлора уже возникнут первые симптомы отравления.

Хлор в больших количествах способен разрушить микрофлору кишечника, поэтому не стоит забывать о полезных йогуртах и бифидобактериях.



Бром – является биологически активным р – элементом VII группы. Он обнаруживается во многих органах, но наиболее активное действие его проявляется в гипофизе. В организм бром попадает с пищей (7,5мг в сутки) и концентрируется в основном в мягких тканях и крови. Он принимает участие в биосинтезе половых гормонов и регулировании функции половых желез.

Основная положительная функция брома в живом организме – бром, усиливая процессы торможения оказывает целительное действие на центральную нервную систему. В природе бром встречается в основном в виде бромидов щелочных и щелочноземельных элементов. Это активный металлоид, при комнатной температуре подвижная темно-бурая жидкость, легко испаряясь, образует, красно-бурые пары с резким удушливым запахом, которые вызывают сильные ожоги кожи и раздражают слизистую глаза, слизистые оболочки дыхательных путей.

В организме человека массой 70 кг содержится 260 мг брома; в крови – 4,7 мг/л; в костной ткани – $6,7 \cdot 10^{-4}\%$; в мышечной ткани – $7,7 \cdot 10^{-4}\%$

Биологическая роль: бром принимает участие в важных процессах:

- составная часть различных тканей организма (наибольшее количество в гипофизе, спинном мозге);
- усиливает процесс торможения в центральной нервной системе, оказывает седативное действие;
- усиливает гормональную активность коры надпочечников, угнетает функцию щитовидной железы;
- участвует в регуляции уровня сахара в крови;
- способен нарушать структуру ДНК и вызывать ее денатурацию

Суточная потребность: 0,8-24 мг

Недостаток: повышенная утомляемость, апатия; нарушения обмена веществ, особенно жирового.

***В медицине** находят применение многие соли и органические соединения брома (карбромал, бромизовал, бромурал, бромитал, бромкафора), оказывающие успокаивающее и снотворное действие.

Избыток: подавляет сексуальное возбуждение; вызывает снижение остроты слуха, зрения, чувствительности; значительный избыток вызывает кому с псевдопаралитическим синдромом.

Токсичность: токсическая доза – 3 г, Br- мало токсичен, Br₂ очень токсичен, летальная доза – более 35 г.

*** вдыхание паров брома опасно.** Органические соединения брома (бромацетон, бромбензил-цианид), вызывающие сильное слезотечение (лакриматоры), применяются как отравляющие вещества разрезающего действия.

К продуктам, богатым бромом относятся: ячневая крупа, пшеница, фасоль, бобы, миндаль, арахис, фундук, молочные продукты, макаронные изделия морские воды.



ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Недостаток и избыток брома в организме

Как правило, с пищей поступает достаточно брома даже при не слишком полноценном и сбалансированном питании.

При недостаточном поступлении брома в организм наблюдается бессонница, отставание в росте у детей, низкая кислотность желудочного сока, нарушение пищеварения, повышенная раздражительность, нервозность, низкий уровень гемоглобина в крови.

Но не всякий бром полезен для организма. Элементарный бром – вещество ядовитое. Его пары вызывают отек легких, конъюнктивиты, тяжелые

аллергические реакции. Острое отравление сопровождается поражением лимфатических желез. Высокие концентрации брома приводят к поражению яичников у женщин, и яичек у мужчин. Понижается возбудимость, повышается сонливость, развивается апатия.

Передозировка бромсодержащих препаратов может приводить к хроническому отравлению бромом. Переизбыток этого элемента нежелателен для организма. При хроническом отравлении бромом (бромизм) наблюдается воспаление верхних дыхательных путей, (риниты, бронхиты), конъюнктивит, нарушение слуха, зрения, сонливость, апатия, специфическое поражение кожи (бромистые угри).

Бром является антагонистом (конкурентом) для йода, хлора, фтора, алюминия. Эти вещества замедляют всасывание брома.

В медицине препараты брома чаще используются не как биологически активные добавки по восполнению дефицита элемента, а как самостоятельные лекарственные средства. Широко применяются бромистые препараты для лечения эпилепсии, раздражительности, бессоннице при соответствующих показаниях к препарату. Успешно применяются бромсодержащие препараты для лечения заболеваний щитовидной железы, сердечно-сосудистых заболеваний и проблем с пищеварением.

Не рекомендовано самостоятельное лечение препаратами брома.



Йод является биологически активным р – элементом VII группы. В природе йод встречается в виде йодидов натрия и кальция. До 0,3% йода содержится в виде примеси йодатов в чилийской селитре. Кроме того, йод концентрируется в различных морских организмах. Молекулярный йод – твердое вещество со слабым металлическим блеском. При нагревании возгоняется без плавления, образуя фиолетовый пар. При охлаждении пары йода кристаллизуются, минуя жидкое состояние. Молекулярный йод оказывает противомикробное действие, его растворы используются для обработки ран, подготовки операционного поля и т. д. Всасываясь, он активно влияет на обмен веществ (в частности липидный и белковый), усиливает процесс диссимиляции, влияет на функцию щитовидной железы, участвуя в синтезе тироксина. В полевых условиях йодом пользуются для обеззараживания воды.

Растворимость йода в воде составляет всего 0,3г/л, поэтому для получения йодной воды обычно в воде растворяют небольшое количество KI. В организме йод главным образом накапливается в щитовидной железе (15мг из общего количества – 25мг).

В организме человека массой 70 кг содержится 20 – 50 мг йода; в крови – 0,057 мг/л; в костной ткани – $0,27 \cdot 10^{-4} \%$; в мышечной ткани – $(0,05-0,5) \cdot 10^{-4} \%$.

Биологическая роль: йод принимает участие в важных процессах:

- входит в состав гормонов щитовидной железы – тироксина, дийодтирозина, трийодтиронина и др., которые влияют на деятельность центральной нервной системы, рост и общее развитие организма;
- регулирует уровень основного обмена;
- повышает устойчивость организма к различным заболеваниям и холоду;
- необходим для проявления полового влечения и нормальной потенции, и зачатия;
- способен нарушать структуру ДНК и вызывать ее денатурацию

* наиболее успешно усваивается в виде органического соединения с молочным белком («йод Флоренского»).

* от 20 до 60 % теряется при длительном хранении продуктов или тепловой обработке пищи.

Суточная потребность: 0,15-0,2 мг, резко возрастает во время беременности и кормления (до 200мкг), 50 мкг для грудных детей, 90 мкг для детей от 1 года до 7 лет, 120 мкг для детей от 7 до 12 лет.

Недостаток: вызывает болезни щитовидной железы – гипотиреоз, эндемический зоб, микседему, кретинизм; шелушение и сухость кожи; может быть причиной раннего токсикоза беременных; нарушения интеллекта.

* если в популяции у 15-20% имеется зоб, общий уровень интеллекта популяции снижен примерно на 10-15%

* «скрытый йодный дефицит» на нашей планете испытывает 1,5 миллиарда человек.

Избыток: йодиндуцированный гипертиреоз, ослабление синтеза йодных соединений.

Токсичность: токсичен в виде I_2 , токсическая доза йодида 2 мг, летальная доза йодида 35-350 г.

Способствуют усвоению: несбалансированность с Co, Cu, Mn.

К продуктам, богатым йодом относятся: йодированная соль, морская капуста, морепродукты, печень трески, рыбий жир, грибы, овощи, чеснок, морская вода.



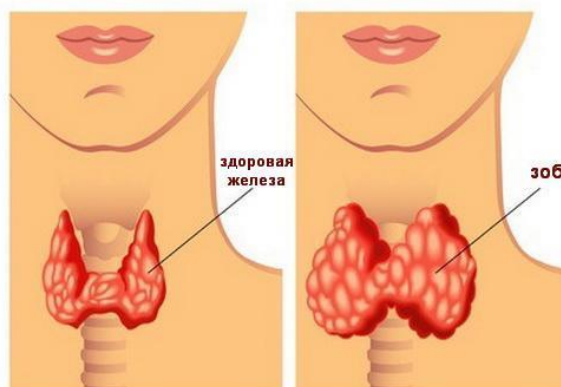
ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Йоддефицитные заболевания

Йод – неотъемлемый компонент тиреоидных гормонов. Организм человека в норме содержит 20-30 мг йода, большая часть этого количества находится в щитовидной железе. Для того, чтобы нормальное количество йода сохранялось, ежедневное поступление йода должно составлять около 100-200 мкг.

В случае, когда обычное питание не обеспечивает нужное количество йода, развиваются йоддефицитные заболевания, являющиеся самыми распространенными из эндокринных заболеваний. Более миллиарда жителей нашей планеты живут в районах с дефицитом йода. К таким районам относятся почти вся Россия, большая



часть континентальной Европы, Центральная Африка, Средняя Азия и Южная Америка. Йодный дефицит наиболее явно проявляется в виде диффузного эутиреоидного (нетоксического) зоба. Этим термином называют диффузное увеличение щитовидной железы, при котором ее функция не нарушается. Зоб, вызванный дефицитом йода, называется также эндемическим зобом. Щитовидная железа в состоянии дефицита йода увеличивается для того, чтобы обеспечить синтез необходимого количества тиреоидных гормонов при

недостатке йода, который является основным строительным материалом для этих гормонов. Также при йодном дефиците у взрослого человека может развиваться узловой зоб, который сначала не вызывает дисфункцию щитовидной железы. Однако в том случае, если в организм на фоне йодного дефицита резко поступает большое количество йода (это случается при приеме некоторых препаратов, содержащих йод), может развиваться йод-индуцированный (то есть вызванный йодом) тиреотоксикоз. Помимо этого, клетки щитовидной железы освобождаются от влияния тиреотропных гормонов, соответственно, формируется функциональная автономия железы, что провоцирует развитие тиреотоксикоза. Автономные узлы в щитовидной железе и тиреотоксикоз, вызванный йодом, наиболее часто встречаются у людей пожилого возраста.

Если дефицит йода достигает большой степени, может проявиться гипотиреоз, вызванный пониженным уровнем тиреоидных гормонов в организме. Йодный дефицит наиболее опасен при беременности, потребность в йоде испытывает щитовидная железа как матери, так и ребенка. Недостаток йода может привести к выкидышу, развитию врожденной аномалии плода, гипотиреоза у младенца, а также умственной отсталости ребенка (кретинизму). У взрослых при гипотиреозе наблюдается микседема, признаками которой являются отечное лицо, сухие, выпадающие волосы, отеки под глазами.



Для профилактики дефицита йода рекомендуется йодированная соль, используемая для приготовления пищи. Групповая йодная профилактика представляет собой прием йодсодержащих препаратов (в частности, йодид калия – «Йодид-100», «Йодид-200») некоторыми группами людей, наиболее подверженными риску развития заболеваний, которые вызывает дефицит йода. К такой группе риска относятся дети, беременные женщины, кормящие матери.

Индивидуальная профилактика йодного дефицита – это применение препаратов, в состав которых входит йод, в частности «Йодида» в дозировке 100 или 200 мкг. Всемирная организация Здравоохранения рекомендует всем, кто проживает на территории йоддефицитного региона, принимать дополнительно к основному рациону следующие дозы йода: - для возраста от 0 до 2 лет – 50 мкг йода в сутки; - для возраста от 2 до 6 лет – 50-100 мкг йода

в сутки; - для возраста от 7 до 12 лет – 100 мкг йода в сутки; для возраста от 12 лет и старше - 150 мкг йода в сутки; - для беременных женщин и кормящих матерей – 200 мкг йода в сутки.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Гипертиреоз (Тиреотоксикоз)

Йод обязательный компонент тироксина и трийодтиронина – гормонов, вырабатываемых щитовидной железой. Избыточное длительное поступление йода в организм сначала тормозит функцию щитовидной железы, и она резко сокращает продукцию гормонов, затем активность ее чрезмерно возрастает, что может привести к развитию тиреотоксикоза (гипертериоза).

Тиреотоксикоз - состояние, вызванное повышением уровня тиреоидных гормонов. Наиболее частой причиной тиреотоксикоза - в 8 из 10 случаев - является диффузный токсический зоб (ДТЗ). Считается, что механизмом развития ДТЗ является выработка иммунной системой особых антител, из-за которых железа постоянно находится в состоянии повышенной активности.



К более редким причинам тиреотоксикоза относят:

- узловые образования щитовидной железы
- процессы, приводящие к разрушению клеток щитовидной железы и выбросу тиреоидных гормонов в кровь (прием йодсодержащих препаратов, контрастных веществ или интерферонов, деструктивная фаза аутоиммунного тиреоидита или послеродового тиреоидита)
- повышенное образование ТТГ гипофизом, приводящее к постоянной стимуляции щитовидной железы.

Симптомы заболевания

- чувство жара, потливость, "приливы", тремор
- выпадение волос
- плаксивость, изменения психики, слабость
- повышение аппетита
- жажда, обильное мочеиспускание и диарея
- снижение массы тела
- учащенное сердцебиение и перебои в работе сердца, одышка
- глазные симптомы (выпученность глаз (экзофтальм), отечность вокруг глаз, появление мешков под глазами или набухание век, двоение в глазах).

Лечение тиреотоксикоза

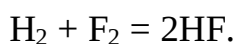
Лечение тиреотоксикоза зависит от его причины. При повышенной продукции гормонов щитовидной железы назначаются препараты, блокирующие образование новых гормонов – тиреостатики, либо проводится радикальное лечение (оперативное или радиоiodтерапия).

Длительно существующий тиреотоксикоз при беременности опасен риском невынашивания, осложнений беременности, врожденных пороков у ребенка. Поэтому, если тиреотоксикоз выявлен еще до беременности, необходимо полностью его ликвидировать еще до начала планирования. Если же он выявлен уже после наступления беременности, важно сразу же обратиться к эндокринологу, так как только при правильном и своевременном лечении риск осложнений не выше, чем у здоровых женщин.

1.4.5.1. Химические свойства S элементов 1 группы и 2 группы

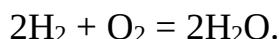
Водород – неметалл, имеет молекулярное строение. Молекула водорода состоит из двух атомов, связанных между собой ковалентной неполярной связью. Энергия связи в молекуле водорода составляет 436 кДж/моль, что объясняет низкую химическую активность молекулярного водорода. В своих соединениях водород всегда одновалентен. Для него характерны две степени окисления: +1 и -1.

При обычной температуре водород реагирует лишь со фтором:



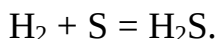
С хлором реагирует только на свету, образуя хлороводород, с бромом реакция протекает менее энергично, с йодом не идет до конца даже при высоких температурах.

При нормальных условиях водород не реагирует с кислородом, при 400 °С реагирует с кислородом, а при 600 °С – с воздухом, при поджигании реакция протекает со взрывом:

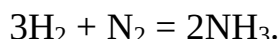


Водород горит в кислороде с выделением большого количества тепла. Температура водородно-кислородного пламени 2800 °С.

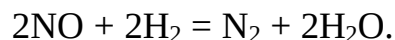
При пропускании водорода через расплавленную серу образуется сероводород:



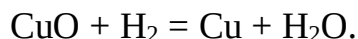
При нагревании водород обратимо реагирует с азотом, причем при высоком давлении и в присутствии катализатора:



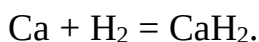
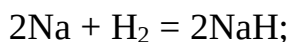
Важное значение имеет взаимодействие водорода с оксидом азота (II), используемое в очистительных системах при производстве азотной кислоты:



Водород – хороший восстановитель, он восстанавливает многие металлы из их оксидов:



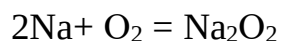
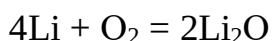
Сильным восстановителем является атомарный водород. Он образуется из молекулярного в электрическом разряде в условиях низкого давления. Водород присоединяет электрон и превращается в гидрид-ион, который заряжен отрицательно. При высокой температуре водород соединяется с щелочными и щелочноземельными металлами и образует белые кристаллические вещества – гидриды металлов:



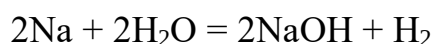
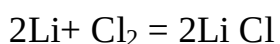
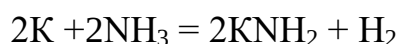
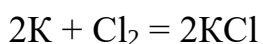
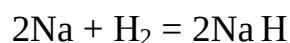
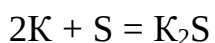
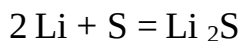
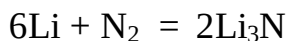
S элементы 1 группы – **литий, натрий, калий**, называют щелочными металлами. На внешнем электронном слое атомы щелочных металлов имеют по одному электрону – ns^1 . По сравнению с другими элементами они имеют наибольшие радиусы атомов и ионов и наименьшее значение энергии ионизации. Это химически активные металлы, очень сильные восстановители, проявляют только положительную степень окисления +1:



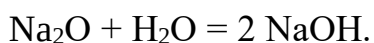
Их химическая активность растёт от лития к калию. Натрий и калий при комнатной температуре легко взаимодействуют с кислородом воздуха и образуют пероксиды Na_2O_2 , K_2O , поэтому их хранят в керосине. Литий является наименее активным щелочным металлом, с сухим воздухом (и даже с сухим кислородом) при комнатной температуре практически не реагирует. По этой причине литий является единственным щелочным металлом, который не хранят в керосине (к тому же плотность лития столь мала, что он будет в нём плавать); он может непродолжительное время храниться на воздухе. Интересная особенность лития в том, что в интервале температур от 100 °С до 300 °С он покрывается плотной оксидной плёнкой и в дальнейшем не окисляется. В отличие от остальных щелочных металлов, дающих стабильные надпероксиды и озониды; надпероксид и озонид лития — нестабильные соединения.



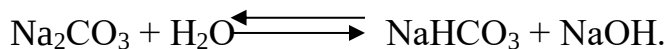
Они очень реакционноспособны по отношению к электроотрицательным элементам, многим сложным веществам. Литий, натрий, калий во влажном воздухе медленно реагируют с азотом и галогенами, серой, водородом, аммиаком, водой превращаясь в соответствующие нитриды, галогениды, сульфиды гидриды, гидроксиды.



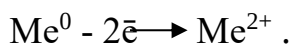
Оксиды щелочных металлов – реакционноспособные вещества, которые энергично взаимодействуют с водой и образуют растворимые в воде гидроксиды – щелочи:



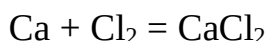
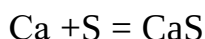
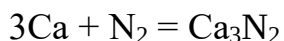
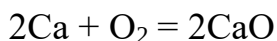
Соли этих металлов практически известны для всех кислот. Как правило, это соединения с преобладанием ионного типа связи, многие растворимы в воде. Соли, образованные слабыми кислотами, в воде гидролизуются, создавая щелочную среду:



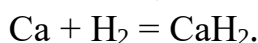
Магний и кальций относятся к биогенным S элементам II группы. Магний типический элемент, кальций – щелочноземельный элемент. На внешнем электронном слое у атомов имеется 2 электрона – nS^2 . Они имеют ярко выраженные металлические свойства, уступая в активности только щелочным металлам. Являются сильными восстановителями, проявляя только положительную степень окисления +2:



Кальций в отличие от магния, характеризуются относительно большим атомным радиусом и низким значением энергии ионизации. На воздухе они быстро окисляются, взаимодействуют со многими электроотрицательными элементами.



Кальций непосредственно взаимодействует с водородом



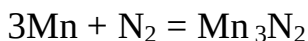
Сила оснований увеличивается в ряду: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$. В этом ряду возрастает растворимость в воде этих гидроксидов. Напротив, если большинство солей магния растворимо в воде, то у кальция растворимы кислые соли, хлориды, нитраты, а большинство солей трудно растворимы.

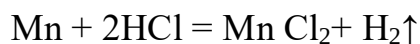
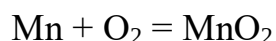
Магний, в отличие от кальция, образует комплексное соединение: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

1.4.5.2. Химические свойства d-элементов

Марганец относится к d элементам VII группы. Электронная конфигурация атома его $(n - 1) d^5 nS^2$. Этот элемент проявляет переменную степень окисления. Для марганца наиболее характерны степени окисления +2, +3, +4, +6, +7. В образовании связи участвуют электроны и внешнего, и предвнешнего уровней.

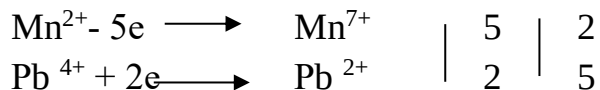
Как металл марганец довольно активен. При нагревании легко взаимодействует со многими неметаллами, водой, разбавленными кислотами, выделяя водород:



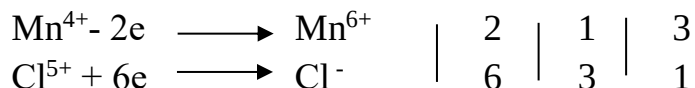
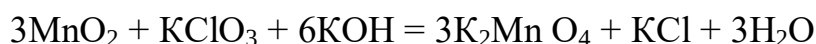


Химические свойства соединений марганца зависят от степени его окисления:

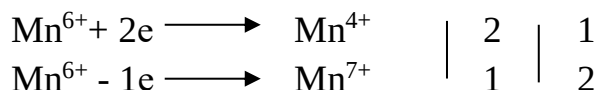
Соединениями Mn^{2+} являются восстановителями



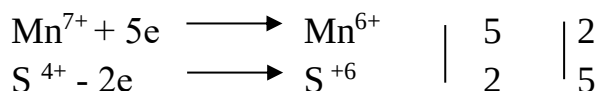
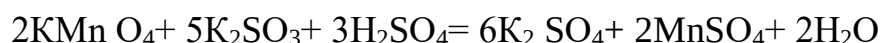
Соединениями Mn^{4+} являются слабыми восстановителями



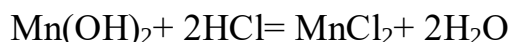
Соединения Mn^{6+} проявляют и окислительные и восстановительные свойства



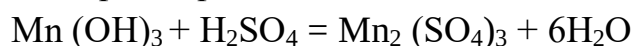
Соединения Mn^{7+} являются сильными окислителями



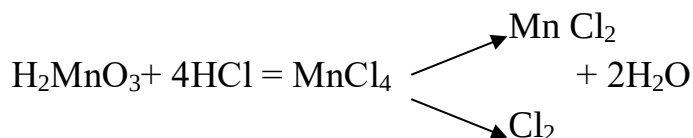
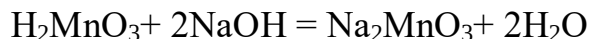
Соединения MnO , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ проявляют основные свойства



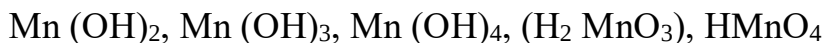
Соединения Mn_2O_3 , $\text{Mn}(\text{OH})_3$ проявляют амфотерные свойства с преобладанием основного характера



Соединения MnO_2 , H_2MnO_3 проявляют аморфные свойства с преобладанием кислотного характера



Усиление основных свойств



Усиление кислотных свойств.

С увеличением степени окисления усиливаются кислотные свойства и ослабевают основные свойства.

Марганец образует во всех валентных состояниях многочисленные комплексные соединения катионного и анионного типов. Для него типичны

координационные числа 6 и 4: $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{4-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{MnF}_6]^{4-}$, $[\text{MnF}_6]^{2-}$, $[\text{MnOCl}_5]^{2-}$ и др.

Известны нейтральные комплексы – карбонилы - $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$.

Хлориды, сульфаты, нитраты, ацетаты марганца, манганаты, перманганаты щелочных металлов легко растворимы в воде, не растворимы гидроксиды, сульфиды, карбонаты, фосфаты и другие.

Соли Mn^{2+} в водных растворах гидролизуются, пермангаты щелочных металлов гидролизу не подвергаются.

Железо, кобальт, никель относятся к d элементы семейства железа. Электронная конфигурация атомов:

$\text{Fe}-3d^64s^2$; $\text{Co}-3d^74s^2$; $\text{Ni}-3d^84s^2$.

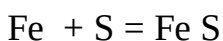
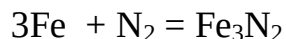
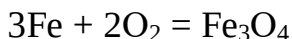
Эти элементы проявляют степень окисления:

$\text{Fe} \quad +2, +3, +6$

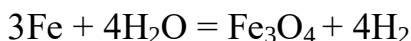
$\text{Co} \quad +2, +3$

$\text{Ni} \quad +2, (+3)$

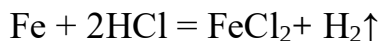
Все элементы имеют незавершенный 3d – полуровень. Таким образом, в образовании связи участвуют 4s и 3d – полуровни. Это типичные металлы, средней активности, в отличие от многих притягиваются магнитом. В обычных условиях они заметно не реагируют с неметаллами, но при нагревании химически активны:



Железо при высокой температуре взаимодействует с водой:



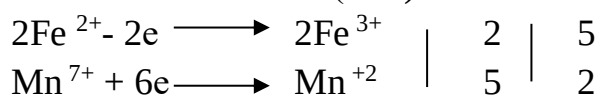
Железо легко вытесняет водород из разбавленных растворов кислот. Кобальт, никель, как менее активные, реагируют с кислотами медленно:



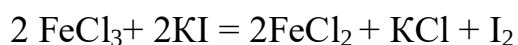
С концентрированной серной кислотой железо не взаимодействует. Химическая активность падает в ряду $\text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni}$.

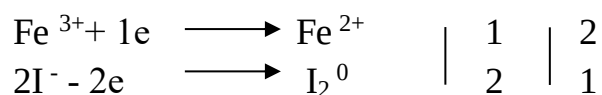
Химические свойства соединений железа зависят от степени окисления элементов:

Соединения Fe^{2+} являются сильными восстановителями

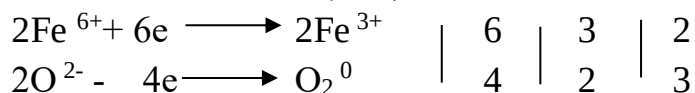


Соединения Fe^{3+} являются окислителями

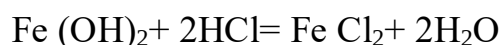




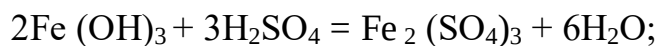
Соединения Fe^{6+} являются сильными окислителями



Для соединений FeO , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ характерны основные свойства – FeO , $\text{Fe}(\text{OH})_2$



Соединения Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ проявляют амфотерные свойства с преобладанием основных свойств

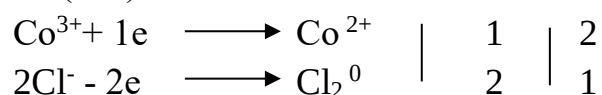
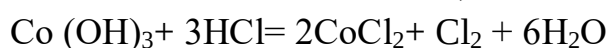


Соединения FeO_3 , (H_2FeO_4) проявляют кислотные свойства

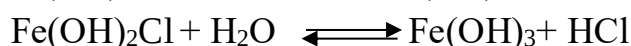
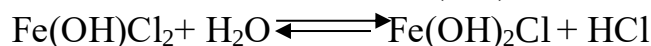
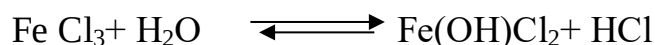


Соединения Co^{2+} являются менее сильными восстановителями, чем соединения Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Это объясняется тем, что $\text{Fe}(\text{OH})_2$ легко окисляется кислородом воздуха, $\text{Co}(\text{OH})_2$ постепенно, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – не окисляется.

Соединения Co^{3+} – более сильные окислители, чем Fe^{3+} :

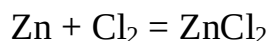


Растворимыми солями железа, кобальта, никеля являются хлориды, сульфаты, нитраты; нерастворимыми – гидроксиды, сульфиды, фосфаты, карбонаты, основные соли и другие. Гидролизу наиболее подвергаются соли железа /III/:

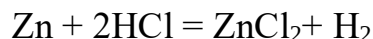


Цинк относится к d-элементам II группы. Электронная конфигурация его атома $(n-1)d^{10}ns^2$. Он является последним d-элементом в периоде, имеет завершённую d^{10} конфигурацию предвнешнего слоя. Этим он отличается от остальных d-элементов и проявляет определенное сходство с p-элементами больших периодов. Он проявляет положительную степень окисления M^{2+} .

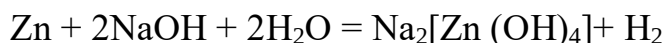
Это –тяжелый металл, восстановитель. На воздухе устойчив из-за наличия на поверхности оксидной пленки. При нагревании легко взаимодействует со многими неметаллами:



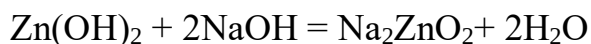
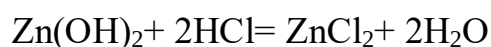
Цинк в электрохимическом ряду напряжений расположен до водорода, поэтому вытесняют его из бескислородных кислот:



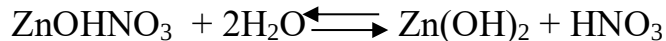
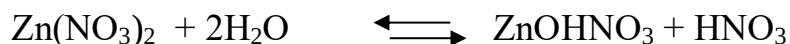
Цинк при нагревании растворяется в растворах щелочей:



Цинк образует оксиды и гидроксиды. Оксиды и гидроксиды цинка проявляют амфотерные свойства:



Большинство солей цинка в воде малорастворимые. Растворимыми являются хлориды, нитраты, сульфаты. Все соли в водном растворе подвергаются гидролизу и имеют кислую среду:

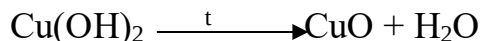


К d элементам I группы относится **медь**. Электронная конфигурация его атома (n - 1) d¹⁰nS¹. Его химическая активность невелика. Медь является слабым восстановителем и окисляется с трудом. В образовании связи у атомов этого элемента участвует как внешний, так и предвнешний уровень. Для меди характерна степень окисления +2, +1.

При обычной температуре галогены и кислород на него не действуют. С водородом, азотом, углеродом он непосредственно не взаимодействуют. Кислоты, не обладающие окислительными свойствами, не растворяют его, хорошо взаимодействует с ним концентрированная H₂SO₄, концентрированная и разбавленная HNO₃:



Оксиды и гидроксиды меди весьма малопрочные соединения, нерастворимы в воде. При нагревании гидроксид меди разлагается:

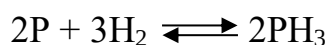
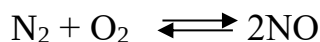
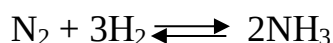
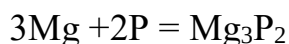
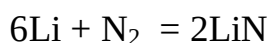


Хорошо растворимы соли меди: хлориды, сульфаты, нитраты, ацетаты.

1.4.5.3. Химические свойства р-элементов

К р-элементам V группы относятся **азот, фосфор**. Электронная конфигурация их атомов nS^2np^3 . Из них азот и фосфор – типичные неметаллы. Наиболее устойчивой степенью окисления элементов являются $-3, +3$ и $+5$; азот может образовывать соединения и с другими степенями окисления.

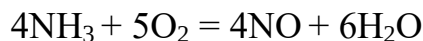
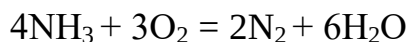
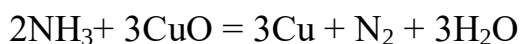
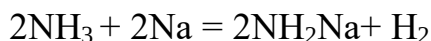
Азот – газ, **фосфор** – твердое вещество, типичные неметаллы, при высокой температуре соединяются со многими металлами, водородом, кислородом:



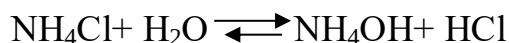
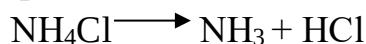
Аммиак - NH_3 – газ с характерным запахом, присоединяя H^+ , превращается в катион аммония – NH_4^+

Водный раствор аммиака – NH_4OH .

Аммиак взаимодействует с металлами, оксидами металлов, с кислотами, является восстановителем:

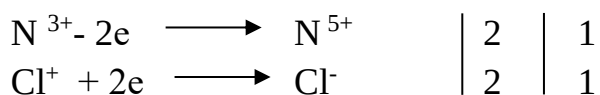
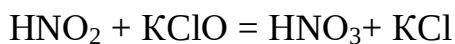
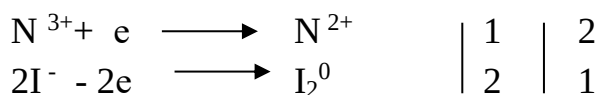
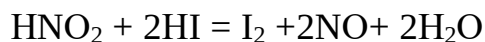


Соли аммония являются хорошо растворимыми в воде, гидролизуются, реакционноспособны, легко разлагаются:



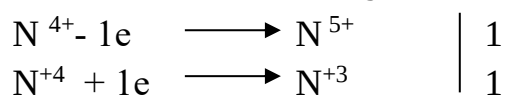
Азот образует несколько соединений с кислородом. Известно пять оксидов азота: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 .

N_2O_3 является ангидридом азотистой кислоты. Соединения N_2O_3 и HNO_2 проявляют и окислительные и восстановительные свойства:

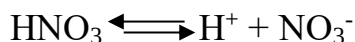


Азотистая кислота неустойчива: $2\text{HNO}_2 = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

NO_2 , N_2O_3 – кислотный оксид, окислитель:

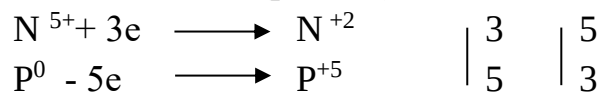
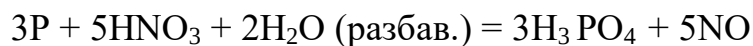
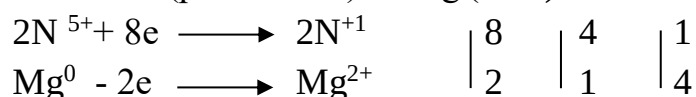
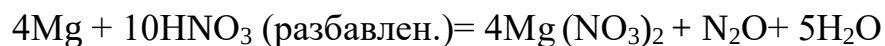
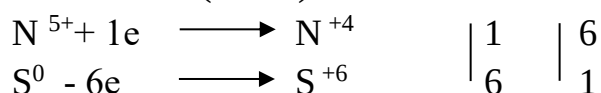
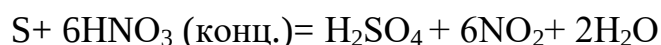
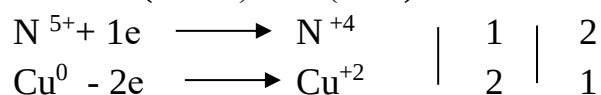


N_2O_5 – кислотный оксид, образующий с водой азотную кислоту – HNO_3 .
Азотная кислота – сильная кислота, окислитель, полностью диссоциирует:



В зависимости от концентрации HNO_3 и природы восстановителя она может образовывать различные продукты: NH_3 , N_2 , NO , N_2O_3 , NO_2

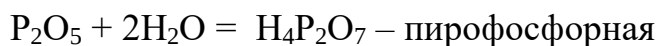
HNO_3 окисляет и металлы, и неметаллы:



Соли азотной кислоты – нитраты, азотистой – нитриты. Большинство нитритов в воде растворимы и сильно гидролизуются. Нитраты также растворимы в воде и являются окислителями.

Оксиды фосфора P_2O_3 и P_2O_5 – кислотные оксиды, им соответствуют фосфористая H_3PO_3 и фосфорная кислоты. P_2O_5 может образовывать 3 типа кислот:

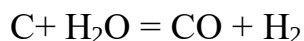
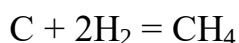
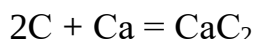
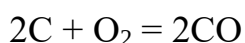




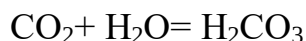
Наиболее важна ортофосфорная кислота H_3PO_4 . Она является твердым веществом, средней силы кислота, трехосновна, образует множество солей, как средних, так и кислых.

Углерод относится к р - элементам IV группы. Электронная конфигурация его атома $n\text{S}^2n\text{p}^2$. Наиболее характерна его степень окисления +2,+4,-4. Углерод – типичный неметалл. Углерод обладает уникальным электронным строением атома: у него число валентных электронов в атоме равно числу валентных орбиталей, что дает возможность осуществления ковалентных связей со многими элементами, образования практически бесконечных цепей с различным числом связей. Углерод – основа органического мира (это его свойство рассматривает наука биорганическая химия).

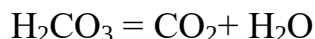
Углерод весьма инертный, элементами химическая активность усиливается с повышением температуры. Он реагирует с металлами, неметаллами, с некоторыми соединениями, являясь восстановителем:



Диоксид CO_2 – газ, кислотный оксид:

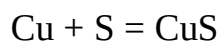
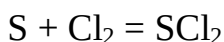
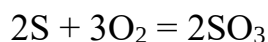
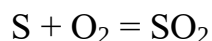
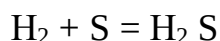
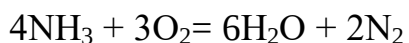
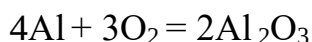
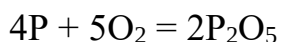
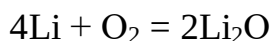
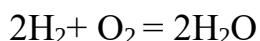


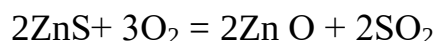
H_2CO_3 – слабая двухосновная, неустойчивая кислота, соли ее гидролизуются:



Кислород и сера являются р-элементами VI группы. Электронная конфигурация их атомов $n\text{S}^2n\text{p}^4$. Степень окисления кислорода –2, сера проявляет степень окисления –2,+4,+6. Кислород и сера типичные неметаллы.

Кислород образует соединения со всеми элементами кроме гелия, неона и аргона; сера менее активный неметалл, также взаимодействует со многими элементами и соединениями:

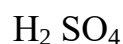
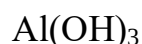




Кислород - сильный окислитель, его аллотропическим видоизменением является озон – O_3 . Озон проявляет еще большую окислительную способность за счет атомарного кислорода:



Кислород образует многочисленные кислотные, амфотерные, основные оксиды и гидроксиды, кислородосодержащие кислоты:

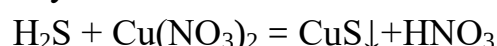
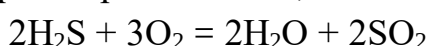


основн. св-ва

амфотерные св-ва

кислотные св-ва

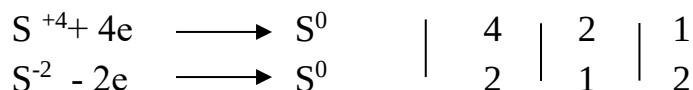
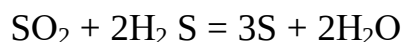
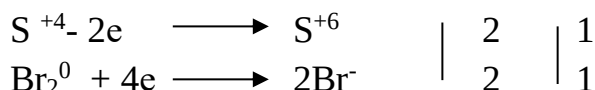
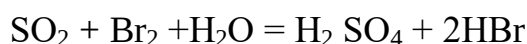
Важным водородным соединением серы является сероводород. Это – восстановитель, газ с характерным запахом, при растворении в воде образует слабую двухосновную кислоту H_2S , большинство солей которой нерастворимы в воде, многие имеют окраску:



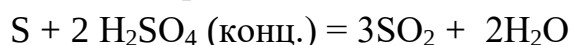
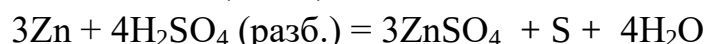
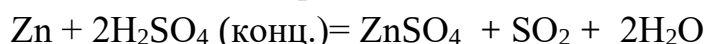
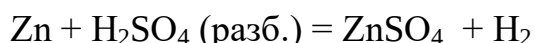
черный

Сера образует оксиды SO_2 и SO_3 и соответствующие им кислоты - H_2SO_3 и H_2SO_4 .

SO_2 , H_2SO_3 имеют двойственный окислительно-восстановительный характер:

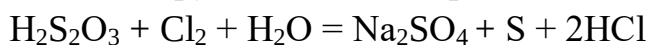


Серная кислота - H_2SO_4 – окислитель, свойства ее зависят от концентрации. Взаимодействует как с простыми, так и со сложными веществами, ей присущи все свойства кислот:



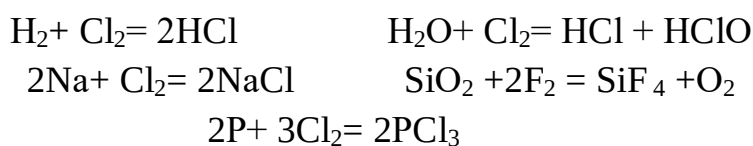
H₂SO₄ образует множество растворимых и нерастворимых солей.

Сера образует также тиосерную кислоту H₂S₂O₃, в которой один атом серы имеет степень окисления – 2, другой - +6. Тиосерная кислота неустойчива:

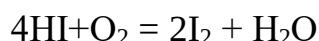


Фтор, хлор, бром, иод относятся к р- элементам VII группы. Электронная структура их атомов ns²np⁵. Они проявляют степени окисления: -1,+2,+3,+5,+7.

Все галогены – типичные неметаллы. В подгруппе галогенов сверху в низ увеличивается окислительные свойства. Галогены являются очень активными, взаимодействуют со многими элементами простыми и сложными соединениями:

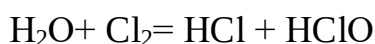


Кроме HF, все галогеноводородные кислоты относятся к сильным кислотам, им присущи все свойства кислот.



Галогены образуют ряд кислородных соединений, которые неустойчивы.

Их получают взаимодействием галогенов с водой и другими соединениями:



Известны следующие кислородные кислоты хлора:



В этом ряду окислительные свойства ослабевают с увеличением степени окисления хлора, сила же кислот возрастает.

Самый сильный окислитель: HClO

Самая сильная кислота – HClO₄

1.4.6. Синергические и антагонистические эффекты

Макро- и микроэлементы, составляющие основу питания и оказывающие влияние на жизнедеятельность живых организмов, находятся в тесном взаимодействии друг с другом. Поэтому главным фактором, обеспечивающим нормальный рост, развитие и функционирование организма, является соблюдение правильного баланса химических элементов в питательной среде и в организме.

Этот баланс имеет более важное значение, чем фактическая концентрация отдельных элементов. Ни один химический элемент в природе не действует изолированно от других. Почти все элементы, входящие в состав организма и питательных веществ, находятся между собой в одной из двух форм взаимодействия: *антагонистической* либо *синергической*.



Явление, когда два или более элементов при совместном действии создают эффект улучшения физиологического состояния

организма, называется *синергизмом*. В обратном случае, когда избыток одного из элементов уменьшает поглощение другого, наблюдается физиологический *антагонизм*. Так, избыток одного элемента может снижать действие другого элемента. Вот некоторые примеры антагонизма макро- и микроэлементов:

- увеличение количества К (калия) уменьшает усвоение Mg (магния) в большей степени и Са (кальция) в меньшей степени;
- увеличение количества Са (кальция) снижает усвоение Fe (железа);
- увеличение количества Fe (железа) снижает усвоение Zn (цинка);
- избыток Zn (цинка) ухудшает доступность Mn (марганца).

Синергизм представляет собой комплексное действие элементов (двух или более), при котором достигается усиление положительного результата их усвоения организмом. Исследованиями установлены такие примеры синергизма элементов:

- увеличение количества N (азота) обеспечивает оптимальное усвоение К (калия), а также Р (фосфора), Mg (магния), Fe (железа), Mn (марганца) и Zn (цинка) из почв;
- увеличение количества Cu (меди) и В (бора) в организме усвоение N (азота);

Нередко помимо этих двух групп элементов (антагонистов и синергистов) выделяют также третью группу, куда входят элементы, блокирующие действие друг друга. Например, одновременное присутствие в организме Cu (меди) и Са (кальция) приводит к усвоению организмом лишь одного из этих компонентов.

Синергизм и антагонизм элементов связаны с электронным строением их атомов и ионов. Если наблюдается сходство в строении двух или более элементов, то они способны замещать друг друга в биохимических системах, что и вызывает антагонизм этих питательных веществ. Необходимо учитывать конкуренцию элементов, содержащих аналогичные по размеру, валентности и заряду ионы.

Установлено, что между 15 жизненно необходимыми элементами существует 105 двухсторонних и 455 трехсторонних взаимодействий. Это положение является естественной основой для изучения проявлений и оценки развития дисбаланса микроэлементного гомеостаза, столь характерного при дефиците одного эссенциального микроэлемента. В принципе, правильно сбалансированная диета обеспечивает организм всеми необходимыми микроэлементами, однако, стрессы, физические или психоэмоциональные нагрузки способствуют усиленному обмену микроэлементов, а также их ускоренному выведению, а заболевания органов пищеварения и грубые нарушения питания препятствуют их нормальному усвоению. Также немаловажным является состояние экологической обстановки: содержание микроэлементов в воде, почве и воздухе либо недостаточно или чрезвычайно много, что приводит к тем же последствиям. Микроэлементный состав организма может нарушаться при недостаточном поступлении эссенциальных микроэлементов, а также при избыточном поступлении токсических доз. Проблема коррекции обмена макро- и микроэлементов является весьма актуальной, особенно в странах, занимающих большие территории. Дефицит ряда эссенциальных микроэлементов, т.е. жизненно необходимых (селена, цинка, железа, йода, марганца) и интоксикация токсичными микроэлементами (ртуть, свинец, мышьяк) способствуют росту частоты злокачественных новообразований: кожи, мозга, желудочно-кишечного тракта, лимфопролиферативных заболеваний; инфекционной патологии - грибковые, вирусные и бактериальные инфекции; аутоиммунных заболеваний - ревматоидный артрит, системная красная волчанка, дерматомиозит, системная склеродермия, рассеянный склероз; дегенеративных заболеваний - атеросклероз, ишемическая болезнь сердца, болезнь Альцгеймера и т.д.

1.4.7. Лекарственные препараты, содержащие биогенные элементы и применение их в медицине

Li_2CO_3	Карбонат лития	Используется в психиатрической практике
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}$	Бензоат лития	Используется при лечении подагры, мочекаменной болезни
$\text{NaCl} - 0,86\%$ (масс.) раствор	Физиологический раствор	Применяют для внутривенных вливаний при больших кровопотерях, растворения или разбавления инъекционных препаратов

NaCl 3%, 5% , 10%(масс.) раствор	Хлорид натрия	В хирургической практике. Вследствие большого осмотического давления обезвоживают клетки и способствуют плазмолизу бактерий
NaHCO ₃	Гидрокарбонат лития	Применяется для нейтрализации повышенной кислотности желудочного сока, в водном растворе в результате гидролиза проявляет слабощелочные свойства и антимикробное действие
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	Сульфат натрия	Применяется в качестве слабительного средства
Na ₂ S ₂ O ₃	Тиосульфат натрия	Противовоспалительное и десенсибилизирующее средство;
NaBr, KBr	Бромиды калия и натрия	Успокоительные средства
NaI, KI	Иодиды калия и натрия	Применяется при заболеваниях щитовидной железы
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	Тетраборат натрия (бура)	Применяется наружно как антисептическое средство для полосканий, спринцеваний и смазываний
KCl	Хлорид калия	Применяется при аритмии сердца
CH ₃ COOK	Ацетат калия	Мочегонное средство
KMnO ₄	Перманганат калия	Сильный окислитель, используется как антисептическое средство в медицине.
Панангин	Панангин	При наличии желудочковых аритмий; в случае тахикардии и мерцательной аритмии; пониженное количество калия в организме и так далее.
Аспаркам	Аспаркам	Инфаркт миокарда.
Аспарагинат	Аспарагинат	Аритмия; экстрасистолия желудочков сердца; пароксизмы; артериальное давление.
Калий пенистый	Калий пенистый	Гипокалиемии вне зависимости от ее происхождения; инфаркта миокарды; сахарного диабета; гиперальдостеронизма.

Калинор	Калинор	Препарат, в котором содержится моногидрат цитрат калия и кислый карбонат калия. Применяется при необходимости пополнения калия в организме человека и при наличии аритмии.
Калия оротат	Калия оротат	При аритмии и сердечной недостаточности. Способствует выработке нуклеиновой кислоты, регулирует обмен веществ.
MgO	Оксид магния	Обладает адсорбционным, антацидным действием, применяется при заболевании желудочно-кишечного тракта
MgSO ₄ ·7H ₂ O	Сульфат магния	Применяется при гипертонии, атеросклерозе, хронической коронарной недостаточности, при кожных заболеваниях
MgS ₂ O ₃ ·6H ₂ O	Тиосульфат магния	Применяется при гипертонии, атеросклерозе, хронической коронарной недостаточности
3MgSiO ₃ ·Mg(HSiO ₃) ₂	Силикат и гидросиликат магния	Применяется для лечения кожных заболеваний
CaCl ₂ ·6H ₂ O	Хлорид кальция	Применяется при аллергических кожных заболеваниях, нефрите, кровотечениях;
CaCO ₃	Карбонат кальция	Применяется при повышенной кислотности желудочного сока;
CaPO ₃ – O – C ₃ H ₅ (OH) ₂ ·nH ₂ O		Применяется при истощении нервной системы;
CaSO ₄ ·1/2H ₂ O	Сульфат кальция	Гипсовые повязки;
KMnO ₄	Перманганат калия	Антисептическое средство
Na ₂ CrO ₄	Хромат натрия	Меченный радиоактивным изотопом Cr используется для диагностических целей в онкологии.

Коамид	Коамид	Координационное соединение кобальта с амидом никотиновой кислоты является стимулятором кроветворения.
Витамин В ₁₂	Витамин В ₁₂	Применяется при лечении злокачественного малокровия.
Кобавит	Кобавит	Применяется при лечении гепатита, а также увеличивает иммунные свойства организма
Железо восстановленное	Железо восстановленное	Применяется при лечении железодефицитной анемии.
Железо глицерофосфат		При той же патологии
Железо лактат		При той же патологии
Fe SO ₄ ·7H ₂ O		При той же патологии
Феррамид		При той же патологии
Ферроцерон		При той же патологии
Ферковен		При той же патологии
Гемостимулин		При той же патологии
Fe Cl ₃ ·6H ₂ O		Применяется для остановки кровотечений.
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Сульфат цинка	Применяется для лечения конъюнктивита, наружно
ZnO	Оксид цинка	Применяется для лечения кожных заболеваний, наружно
Фторфеназин	Фторфеназин	Применяется при лечении шизофрении с длительным течением заболевания.
Фторацизин	Фторацизин	Оказывает антидепрессивное действие;
Фторурацил, Фторафур, Фторбензотэф	Фторурацил, Фторафур, Фторбензотэф	Используются при злокачественных новообразованиях; Средство для снятия ингаляционного наркоза; – мазь, применяемая наружно при воспалительных и аллергических кожных заболеваниях.
Фторотан – фторокорт	Фторотан – фторокорт	

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{B}_6$		Применяется для лечения туберкулеза, гепатита, витилиго
Цитрат меди		Применяется для лечения туберкулеза, гепатита, витилиго;
AgNO_3	Ляпис	Обладает противовоспалительным, прижигающим, антисептическим и бактерицидным действием, применяется наружно
$(\text{Au} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 \text{SO}_3)_2 \text{Ca}$	Кризанол	Применяется для лечения туберкулеза, проказы, волчанки
NH_4Cl	Хлорид аммония	Обладает диуретическим действием

Ситуационные задачи

1. В хирургической практике широко применяется 3, 5, 10% (масс) гипертонический раствор NaCl . Сколько граммов соли необходимо для приготовления 2л. 5%ного раствора? На чем основано его действие?

($\rho=1,11$ г/мл)

2. Сульфат меди – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ используется как вяжущее и антисептическое средство при конъюнктивитах. Рассчитайте массу препарата для приготовления 200,00 г 0,5% раствора. Какова массовая доля меди (%) в данном препарате?

Тестовые вопросы

1. Какое соединение цинка применяется для лечения конъюнктивита, наружно?
А. ZnO Б. ZnSO_3 В. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Г. $\text{ZnSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
2. Какой раствор можно использовать в качестве гипертонического раствора?
А. 0,086% NaCl Б. 10% NaCl В. 0,86% NaCl Г. 0,5% NaCl
3. Недостаток фтора в организме приводит к следующим заболеваниям:
А. флюорез Б. кариес В. анемия Г. гипотериоз
4. Укажите микробиогенный d – элемент:
А. Ag Б. Hg В. Cu Г. Cd
5. В каком органе накапливается йод?

- А. кость Б.печень В. щитовидная железа Г.почки
6. В каком органе накапливается медь?
А. кость Б. печень В. щитовидная железа Г. почки
7. Избыток йода в организме приводит к возникновению:
А. анемии Б. кариес В. гипотериоз Г. гипертериоз
8. Укажите макробиогенный элемент:
А. Со Б. Са В. Cu Г. Cd
9. Какое соединение кальция применяется в качестве гипсовой повязки?
А. $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ Б. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ В. $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Г. CaSO_4
10. Какой элемент усиливает свертываемость крови?
А. Mg Б. Са В. Fe Г. Со
-
-

Глава 1.5.

Химия неорганогенных элементов

1.5.1. Понятие о неорганогенных элементах

Неорганогенные(токсические) элементы – это элементы, которые содержатся в организме в небольшом количестве, но биологическая функция их не изучена, и увеличение их содержания в организме приводит к серьезным патологиям.

Данную формулировку неорганогенных элементов можно считать условной, так как выявление биологических функций и жизненно важных свойств неорганогенных элементов может их сблизить к классу биогенных элементов.

Токсичное действие этих элементов в определенной степени зависит от строения их атома, совокупности их физико-химических свойств, способности накапливаться в тех или иных тканях и органах.

Известно, что ионы неорганогенных элементов содержатся в организме в определенном количестве, однако ни биологическая роль, ни форма содержания, ни особенности концентрации их в тканях и органах неизвестны. В организм человека попадают соединения неорганогенных элементов вместе с продуктами питания, пищей, воздухом и водой. Избыток этих элементов

приводит к серьезным патологиям. Для лечения патологий, вызванных токсическим действием ионов неорганических элементов, в клинической практике пользуются методом хелатотерапии.

К неорганическим элементам относятся барий, стронций, ртуть, алюминий, свинец, мышьяк, висмут, олово и др.

1.5.2. Биологическая роль и токсическое действие неорганических элементов



Барий является s -элементом II группы периодической системы Д.И.Менделеева. В земной коре содержится $5 \cdot 10^{-2}\%$ (масс.). Барий обнаруживается в пигментной оболочке глаза. Он оказывает влияние на гладкую мускулатуру, повышает кровяное давление.

Барий для организма ядовит.

В организме человека массой 70 кг содержится: 22 мг бария; в крови – 0,068 мг/л; в костной ткани – $3 \cdot 10^{-4}\%$; в мышечной ткани – $0,09 \cdot 10^{-4}\%$.

* Повышенная концентрация отмечена в пигментной оболочке глаза

Биологическая роль:

- вытесняет из костей Ca и P;
- слабый мутаген;
- стимулятор.

Суточная потребность: 0,6-1,7 мг

Избыток: гиперстимуляция мышц, бурная перистальтика, гипертония, судороги, конвульсии и нарушения сердечной деятельности; уродская болезнь (повышенная ломкость и уродства костей) и остеопороз. Увеличение его количества в крови приводит к лейкозу. В больших количествах вытесняет кальций из биомолекул. Увеличение содержания бария в организме приводит к онкологическим заболеваниям. Известно, что барий оказывает влияние на гладкую мускулатуру, напоминая действие ацетилхолина. Обнаружено, что он повышает кровяное давление.

Токсичность: токсичен, действует как сердечный яд; токсическая доза – 200 г; летальная доза – 3,7 г. Все растворимые в воде соединения бария высокотоксичны. Из солей бария опасен хлорид, нитрат, нитрит, фторид, иодид, бромид, сульфид, хлорат и перхлорат бария. Токсичность бария объясняется возможностью образования прочного нерастворимого фосфата в костной ткани, нервных клетках и мозговом веществе. Хорошо растворимые в воде соли бария быстро резорбируются в кишечнике. Смерть может наступить уже через несколько часов от паралича сердца. Растворимые соли бария

используются для травления грызунов (крыс, мышей). В медицине из солей бария используется сульфат бария. Из-за плохой растворимости ($\text{Pr}_{\text{BaSO}_4} = 0,87 \cdot 10^{-10}$) он применяется в рентгенодиагностике как контрастное вещество.

Симптомы острого отравления солями бария: жжение во рту и пищеводе. Боли в желудке, колики, тошнота, рвота, понос, повышенное кровяное давление, твёрдый неправильный пульс, судороги, позже возможны и параличи, синюшность лица и конечностей (конечности холодные), обильный холодный пот, мышечная слабость, в особенности конечностей, доходящая до того, что отравленный не может кивнуть головой. Расстройство походки, а также речи вследствие паралича мышц глотки и языка. Одышка, головокружение, шум в ушах, расстройство зрения. В случае тяжёлого отравления смерть наступает внезапно или в течение одних суток.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Применение сульфата бария в рентгенодиагностике

Сульфат бария нерастворим в воде, щелочах и большинстве кислот, однако растворим в хлорной воде, бромистоводородной и йодистоводородной кислотах, растворах гидрокарбонатов щелочных металлов. Сульфат бария в силу низкой растворимости в воде и в соляной кислоте желудочного сока применяется в медицине в качестве рентгеноконтрастного вещества при рентгеновских исследованиях желудочно-кишечного тракта, так как тяжёлые атомы бария хорошо поглощают рентгеновское излучение. Все растворимые соли бария ядовиты, сульфат бария практически нерастворим в воде (и в соляной кислоте, которая содержится в желудочном соке), поэтому он нетоксичен. Для рентгенографического исследования органов пищеварения пациент принимает внутрь суспензию сульфата бария («баритовую кашу») с содержанием бария 58,7 %.



В процессе исследования пациент либо выпивает - 0,2 л контрастного вещества (исследование пищевода, желудка, 12-перстной кишки), либо

контрастное вещество вводится через клизму до заполнения всей толстой кишки - 1,5 л (ирригоскопия). Обычно используется сульфат бария (густая жидкость бледно-молочного цвета со вкусом мела). В ходе обследования рентгенолог наблюдает за прохождением контраста по пищеварительному тракту и делает серию снимков. Чтобы изображение не смазалось, нужно задержать дыхание на время снимка. Сначала больной стоит, и желудок просвечивается в вертикальном положении спереди и слева наискось. Затем он ложится на рентгеновский стол, и органы исследуются горизонтально. В процессе исследования, врач может периодически подходить и надавливать на брюшную полость, чтобы контраст равномерно распределился по внутренней стенке желудка. Обычно рентген желудка с барием длится 20 минут, но иногда процедура может затянуться. Сразу после исследования пациенту нужно выпить большое количество воды, чтобы растворить контрастную жидкость – это поможет легче вывести ее из организма. Пить много жидкости рекомендуется еще один-два дня, так как иногда барий может привести к нарушению пищеварения и запору. Также в течение нескольких суток после обследования стул больного может быть окрашен в белый или серый цвет. Доза радиации, которую получает пациент во время исследования, невелика. При помощи рентгена выявляются в первую очередь структурные отклонения, связанные с изменением контуров:

- грыжу пищеводного отверстия;
- язвы и полипы;
- язрикозное расширение вен стенок желудка и пищевода;
- опухоли;
- синдром нарушенного всасывания;
- сужение двенадцатиперстной кишки;

Рентгенологическое исследование желудка и ирригоскопия переносятся пациентами легче, чем эндоскопические исследования. Но, следует отметить, что эндоскопический и рентгенологический методы не конкурирующие, а взаимодополняющие друг друга методы (эндоскопическое исследование позволяет хорошо видеть внутреннюю поверхность органа - поверхность слизистой оболочки; в то время как рентгенологическое исследование позволяет выявить подслизистые-инфильтративные изменения стенок органов, в первую очередь инфильтративно растущие формы рака).



Стронций является –S элементом II группы периодической системы Д.И.Менделеева. В земной коре содержание стронция $4 \cdot 10^{-20}\%$; (масс). Стронций представляет большую опасность, т.к. этот радиоактивный элемент легко поглощается почвой, замещая кальций, и может попасть через растения в организм человека. В организм человека стронций попадает с пищей и водой от 0,8 до 3 мг в сутки. Стронций попадает в организм человека также при вдыхании воздуха и через кожу. Организм усваивает только 5- 10% стронция. Стронций концентрируется в костях человека, но присутствует также в печени, почках, лимфоузлах, крови, легких. В организме он обнаруживается постоянно. Стронций накапливается в большей степени в тех органах, которые богаче кальцием и беднее магнием. Он может заменить кальций в биосистемах. Попадая в организм стронций замещает кальций в его фосфате, являющемся основой костной ткани и вызывает «стронциевый рахит». Вывести из организма стронций практически невозможно и ткани подвергаются постоянному «внутреннему» облучению, которое приводит к лейкемии. В медицине применяется радиоактивный стронций.

В организме человека массой 70 кг содержится 320 мг стронция; в крови – 0,031 мг/л; в костной ткани – $(0,35-1,4) \cdot 10^{-2} \%$; в мышечной ткани – $(0,12-0,35) \cdot 10^{-4} \%$.

Биологическая роль: отсутствует;

- участвует в костеобразовании, концентрируется в костях, может замещать Са;
- активизирует ряд ферментов (каталазы, карбоангидразы и др.).

Суточная потребность: 0,8-5 мг.

Избыток: «стронциевый» рахит (в местностях, где питьевая вода содержит повышенное количество Sr), хондро- и остеодистрофия, уривская болезнь (повышенная ломкость и уродства костей). Усвоение стронция улучшается в присутствии некоторых аминокислот – например, лизина, лактозы и витамина D. Уменьшается же его усвоение в присутствии сульфата бария и натрия, а также в том случае, если в рационе содержится много грубых пищевых волокон.

Токсичность: ионы Sr токсичны.

Препятствует накоплению: достаточное количество F.

Симптомы острого отравления солями стронция: рахитоподобные заболевания; образование в лёгких фиброзных рубцов; деформация костей и

суставов; задержка роста; почечная недостаточность; повышенная ломкость костей или "уровская" болезнь.

Источники: вода, зерновые, листовые овощи (укроп, петрушка), пшеница, рож, ячмень, капуста, лук, редис, редька, петрушка, укроп, свекла, помидоры.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Уровская болезнь или стронциевый рахит

Уровская болезнь получила название от реки Уров в Забайкалье. Кости жителей той местности сильно искривились, стали ломкими, суставы болели, с возрастом вообще большинство жителей передвигались с большим трудом, а то и вовсе превращались в инвалидов.

Конкретной причиной возникновения болезни является то, что в местной воде оказалась сильно завышена концентрация стронция.

Развитие заболевания происходит из-за вытеснения ионами стронция кальция из костей. При недостатке кальция болезнь вообще очень быстро прогрессирует. Несмотря на общее поражение организма, костно-суставная система страдает сильнее всего. Наибольшему воздействию она подвержена во время роста и развития хрящей и костей.

Дети подвержены развитию стронциевого рахита из-за резкого уменьшения содержания кальция в костях. Традиционное лечение препаратами с кальцием, витамином D и фосфором при такой болезни безрезультативно.

При попадании радиоактивных соединений стронция в организм с воздухом, изменения, причем патологические, происходят в легких: возникает фиброз – при этой болезни межальвеолярные перегородки в легких утолщаются. Потому дыхание у больных становится учащенным и поверхностным, появляется частый кашель, одышка, сердечная недостаточность, бронхиты. Поражаться может, в том числе, и кожа.

Лечение

Корректирующее лечение назначают при избытке в организме стронция. В таком случае могут помочь сульфаты натрия и бария, пищевые волокна,

препараты магния и кальция. Если произошло отравление стронцием, тогда необходимо применение препарата полисурьмин, действенным может быть и Na_2Ca ЭДТА – вещество, которое относится к группе комплексообразователей.



Кадмий является d -элементом II группы периодической системы Д.И.Менделеева. В земной коре содержится $5 \cdot 10^{-40}\%$ (масс). Соединения кадмия являются токсичными для организма. Токсичность кадмия обусловлена взаимодействием с группами $-\text{SH}$ клеточных протеинов. Металлический кадмий и ее пары очень ядовиты. Кадмированная посуда может быть источником отравлений вследствие растворимости кадмия в кислых пищевых продуктах. Кадмий микроэлемент растений и животных организмов. Биологическая роль кадмия не выявлена. Известны случаи замещения кадмием ионов цинка в карбоксипептидазе и в щелочной фосфатазе. Он ингибитор многих ферментов, влияет на углеводный обмен, регулирует содержание сахара в крови. Кадмий накапливается главным образом в печени и почках. Он повышает кровяное давление, приводит к искривлению и деформации костей, так как ионы Cd^{2+} вытесняют ионы биометаллов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+}) из менее прочных комплексов, образуя более прочные связи с серосодержащими лигандами белков. В живом организме кадмий проявляет как синергизм, так и антогонизм в действии: недостаток цинка увеличивает содержание кадмия в печени и корковом веществе почек. Он обладает канцерогенным свойством, так как в период роста табак аннулирует кадмий из почвы и в результате в одной сигарете его содержание 1,2-2,5 мкг. В легкие курящего человека попадает 0,1-2,5 мкг кадмия. Кадмий опасен в любой форме — принятая внутрь доза в 30—40 мг уже может оказаться смертельной. Кадмий выводится из человеческого организма очень медленно (0,1% в сутки), легко может происходить хроническое отравление. Самые ранние симптомы его — поражение почек и нервной системы, белок в моче, нарушение функций половых органов позднее возникают острые костные боли в спине и ногах. Типично также нарушение функции легких.

В организме человека массой 70 кг содержится 50 мг кадмия; в крови — 0,0052 мг/л; в костной ткани — $1,8 \cdot 10^{-4}\%$; в мышечной ткани — $(0,14-3,2) \cdot 10^{-4}\%$

- * наибольшее количество кадмия содержится в волосах;
- * у курильщиков в организме кадмия больше, чем у некурящих.

Биологическая роль: мало изучена;

- угнетает нервно-мышечную передачу;
- тератоген; канцероген.

Суточная потребность: 0,007-3 мг.

Избыток: накапливается в почках, вызывая тяжелое отравление и неизлечимые заболевания почек; заболевания половых желез (особенно семенников); болезнь Итай-Итай (атрофия костей всего скелета).

* выводится из организма длительное время (около 30 лет);

Токсичность: токсичен; токсическая доза – 330 мг; летальная доза – 1,5-9 г. Оксид кадмия (аэрозоль) и пыль кадмия, а также растворы его соединений токсичны и относятся к веществам 1-го класса опасности. Особую опасность представляют пары кадмия и его соединений.

Способствует усвоению: недостаток Fe в организме.

* наибольшему риску отравления подвергаются женщины, т.к. они в результате менструаций постоянно «теряют» Fe.

Препятствует усвоению: витамин D, достаточное количество Fe в крови

Симптомы острого отравления солями кадмия: сладковатый вкус во рту, сухость, боль в горле, кашель, головная боль с головокружением, лихорадочное состояние, слабость, боль в подложечной области, тяжелые боли в пояснице, в мышцах ног.

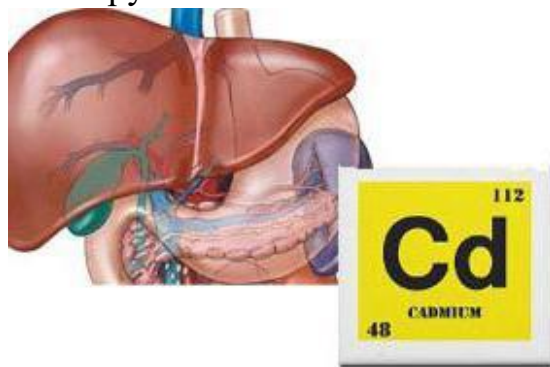
Источники: грибы, продукты растительного происхождения, газообразные выбросы, курение.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ

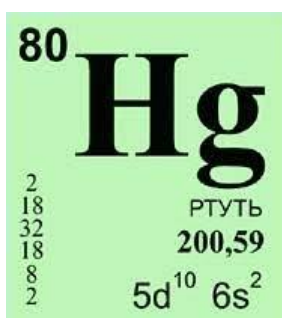


Болезнь «Итай-Итай»

Болезнь «Итай-Итай» — отравление людей, вызванное потреблением в пищу риса, загрязненного кадмием. Кадмий по механизму действия на организм сходен с ртутью, но задерживается в органах намного дольше. Накапливаясь в печени и почках, кадмий вызывает почечную недостаточность, боли в мышцах, пояснице, деформацию скелета и другие нарушения. Его токсичное воздействие основано на блокировке серосодержащих аминокислот, что приводит к нарушению белкового обмена и поражению ядра клетки. Этот тяжелый металл способствует выводу кальция из костей, замещает цинк в составе биомолекул и поражает нервную систему. Может накапливаться в почках и печени, а выводится из организма он очень медленно. Этот процесс может занимать десятилетия. Обычно кадмий выводится с мочой и калом.



В Японии у людей, длительно получавших повышенные количества кадмия с пищей, была обнаружена болезнь итай-итай, при которой происходила декальцификация скелета, особенно у пожилых женщин. Причиной заболевания явилось интенсивное загрязнение рисовых полей сточными водами горнометаллургических предприятий, содержащих значительное количество кадмия. Болезнь протекала с деформацией скелета, снижением роста, тяжелыми болями в пояснице, в мышцах ног, утиной походкой, легкостью возникновения переломов при самых незначительных напряжениях, например, переломы ребер при кашле. При этом нарушалась функция поджелудочной железы. Развивались гипохромная анемия, поражения почек снижалось содержание в крови кальция, фосфора, резко возрастало содержание щелочной фосфатазы. Поражения почек и печени были весьма схожи с изменениями в почках при хронической профессиональной интоксикации кадмием.



Ртуть является d – элементом II группы периодической системы Д.И.Менделеева. В земной коре содержится $7 \cdot 10^{-6}\%$ (масс.) ртути. Ежедневно в организм человека вместе с пищей поступает в среднем 0,02-0,05 мг ртути. Комплексные соединения ртути более устойчивы, что приводит к прочному связыванию различных ферментов с ртутью (II) и их ингибированию. Это объясняется высокой токсичностью соединений ртути.

Вследствие чрезвычайно высокой устойчивости комплексных соединений ртути с белками и денатурации белка под действием солей ртути, последние накапливаются в живом организме и трудно выводятся из организма. По современным представлениям, ртуть и её органические соединения считаются ферментными ядами, которые вызывают сильнейшие отравления. Металлическая ртуть и ее пары очень ядовиты. Пары ртути, попадая в кровь, циркулируют вначале в организме в виде атомной ртути, но затем она подвергается ферментному окислению и вступает во взаимодействие с SH-группами молекул белка, а при большой концентрации ртути — с аминными и карбоксильными группами белков ткани. Острые отравления ртутью нарушают деятельность кишечника, возникает воспаление десен, гипотермия, ослабление деятельности сердца, падение пульса, обмороки. Поражения возникают даже за счет проникновения ртутных препаратов через кожу. При хроническом отравлении возникают язвы. Ртуть угнетает работу щитовидной железы. Введение избыточного количества йодида приводит к уменьшению угнетающего действия ртути, так как йод связывает избыток ртути.

В организме человека отсутствуют данные о количественном содержании ртути; в крови – 0,0078 мг/л; в костной ткани – $0,45 \cdot 10^{-4} \%$; в мышечной ткани – $(0,02-0,7) \cdot 10^{-4} \%$.

* накапливается в волосах, которые являются индикатором в случае угрозы ртутного отравления (10 мг/кг – безопасная доза, 50 мг/кг – отчетливые признаки заболеваний, 300 мг/кг – опасность для жизни).

Биологическая роль:

- блокирует биологически активные группы белковых молекул;
- изменяет мембраны эндоплазматической сети;
- способна включаться в т-РНК;
- активизирует выброс гормонов;
- стимулирует фагоцитарную активность лейкоцитов;
- тератоген; мутаген;

- является антагонистом I.

Суточная потребность: 0,004-0,02 мг

Избыток: меркуриализм: поражается нервная система, желудочно-кишечный тракт, происходят изменения в крови, возможны стоматиты и рыхлость десен; облысение; болезнь Минимата (ограничение полей зрения, вплоть до слепоты, нарушение координации движений);

* признаком ртутного избытка является металлический привкус во рту

Токсичность: токсична, также токсичны и ее соединения, метилртуть высоко-токсична.

Препятствует усвоению: достаточное количество Se.

Симптомы острого отравления ртутью: сильная боль в желудочно-кишечном тракте, появляется рвота, выделяется стул с кровью, при сильном отравлении появляется язва в кишечнике, желудке, наблюдается их гниение (некроз). При хроническом отравлении наблюдается выпадение волос, бровей, ресниц, зубов. Поражаются слизистые оболочки, нервная система, нарушается обмен веществ, кровообращение, функции щитовидной железы и т.д..

При отравлении ртутью и его соединениями необходимо употреблять молоко и яичный белок, так как белки осаждают ртуть в области желудка.

Источники: продукты животного и растительного происхождения, чай, рыба.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Разбился ртутный градусник.

Что делать?

Ртуть, как известно – крайне ядовита, а ртутное отравление – одно из самых тяжелых, способное вызвать необратимые последствия. При этом первое время оно может протекать без каких-либо видимых симптомов. Что же делать и чего НЕ делать, если разбился ртутный градусник?



- изолировать место происшествя;
- вывести из помещения людей (в первую очередь – детей), чтобы исключить возможность вдыхания ими паров ртути и распространения ее

по всему помещению на одежде и обуви (ртуть очень легко прилипает к поверхностям);

- тщательно собрать ртуть. Это нужно делать в резиновых перчатках, желательно – в респираторе. Собирают ее, «закатывая» мелкие капельки на лист бумаги другим листом, с помощью шприца, резиновой груши, скотча, медной проволоки. Собранную ртуть помещают в банку с холодной водой (чтобы не испарялась) и тщательно завинчивающейся крышкой);
- Место, где разлилась ртуть, тщательно обработать раствором хлорной извести или хлорамина, в крайнем случае – горячим мыльно-содовым раствором (30 г соды, 40 г тертого мыла, 1 л воды). Помещение проветрить;
- банку с собранной ртутью и все вещи, и предметы, которые контактировали с ртутью, передать специалистам службы МЧС или сотрудникам службы радиохимической безопасности.

НЕЛЬЗЯ!

- проветривать помещение и создавать сквозняк до того, как вы собрали ртуть.
- пытаться собрать ртуть веником или при помощи пылесоса. Веником ее можно только разбить на очень мелкие шарики и разнести по всей квартире, а с пылесосом придется вообще распрощаться.
- выбрасывать разбитый градусник в мусоропровод, а собранную ртуть сливать в канализацию – потравите вообще весь дом!
- стирать одежду и обувь, контактировавшие с ртутью в стиральной машине. По возможности, от этой одежды лучше избавиться, предварительно тщательно упаковав в полиэтиленовые пакеты.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Отравление ртутью «болезнь Минаматы»

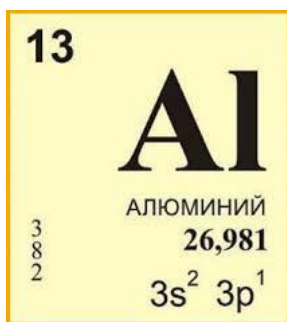
Болезнь Минаматы - это отравление органическими соединениями ртути, преимущественно метилртутью.

Впервые это заболевание было обнаружено у жителей рыбацких деревень на побережье залива Минамата. Их основная пища состояла из морепродуктов, выловленных в этом заливе. Вблизи города Минамата находился завод,



который производил уксусный альдегид, уксусную кислоту и хлорэтен. Отходы производства сбрасывались в залив Минамата. В производстве уксусного альдегида в качестве катализатора использовался сульфат ртути. В результате побочных реакций из него образовывалось небольшое количество метилртути, которая выбрасывалась в воду залива Минамата.

Метилртуть — один из самых токсичных нейротоксинов, более токсичный, чем неорганические соединения ртути. Это соединение обладает склонностью к накоплению в организме, в результате чего концентрация этого вещества в тканях организма возрастает с повышением его положения в пищевой цепочке. Метилртуть поражает главным образом центральную нервную систему. Симптомы болезни Минаматы включают онемение и слабость в ногах и руках, усталость, звон в ушах, сужение поля зрения, потерю слуха, неуклюжие движения, нарушение, ухудшение внятности речи, а в тяжёлых случаях — паралич и нарушение сознания, завершающиеся летальным исходом. Некоторые из тяжёлых жертв болезни Минаматы сходили с ума, теряли сознание и умирали в течение месяца после начала болезни. Имеются также жертвы с хроническими симптомами болезни Минаматы, такими как головные боли, частая усталость, потеря обоняния и вкуса, а также забывчивость, которые малозаметны, но чрезвычайно затрудняют повседневную жизнь. Кроме того, имеются пациенты с врождённой болезнью Минаматы, которые родились с патологией в результате воздействия метилртути, когда они ещё находились в утробе своих матерей, употреблявших в пищу заражённую рыбу. От болезни Минаматы ещё не придумали средства, поэтому лечение заключается в попытках ослабить симптомы и в применении физической реабилитационной терапии.



Алюминий – является р - элементом III группы периодической системы Д.И.Менделеева. Содержание алюминия в воздухе не должно превышать $0,5\text{мг/дм}^3$. В противном случае последний нарушает метаболизм биологически активных веществ, содержащих остатки фосфорной кислоты. Алюминий осаждается в кишечнике фосфатами, что приводит к рахиту из-за уменьшения фосфора вследствие связывания последнего в малорастворимый фосфат алюминия. Вследствие высокой комплексообразующей способности алюминий в больших количествах тормозит синтез гемоглобина. В организм человека ежедневно поступает от 5 до 50 мг алюминия, в зависимости от региона проживания. В желудочно-кишечном тракте человека всасывается 2-4% поступившего алюминия, причем лучше усваиваются растворимые соли, такие как AlCl_3 . Алюминий поступает в организм и через легкие. Сильное загрязнение воздуха соединениями алюминия приводит к фиброзу. Депонируется алюминий в костях, печени, легких, селезенке, почках и в сером веществе головного мозга. С возрастом содержание этого элемента в легких и головном мозге увеличивается. Алюминий выводится из организма в основном с мочой, калом, потом и выдыхаемым воздухом.

Известно, что при горячей обработке пищевых продуктов или выпечке хлеба, за счет использования алюминиевой посуды, происходит загрязнение пищи этим металлом.

У рабочих цветной металлургии, у лиц занятых производством алюминиевой пудры, добычей и плавной бокситов возникает заболевание **алюминоз**.

В организме человека массой 70 кг содержится 61 мг алюминия; в крови – $0,39\text{ мг/л}$; в костной ткани – $0,7\text{-}2,8 \cdot 10^{-4}\%$; мышечная ткань – $4\text{-}27 \cdot 10^{-4}\%$.

Биологическая роль: не отмечена

- снижает активность ряда ферментов (лактатдегидрогеназы, щелочной фосфотазы, каталазы и др.);
- блокирует активные центры ферментов, участвующих в кроветворении;
- влияет на обмен веществ, особенно минеральный;
- участвует в регуляции функций нервной системы;
- влияет на размножение и рост клеток, непосредственно действуя на ядерный хроматин;
- конкурент Р и Са, Fe;
- влияет на репродуктивную способность, эмбриональное и постэмбриональное развитие;
- способен накапливаться в организме;

- мутаген.

Суточная потребность: 35-49 мг.

Избыток: играет роль в развитии болезни Альцгеймера или старческого слабоумия, накапливаясь в мозгу; снижает задержку Са в организме, вызывает ломкость костей; уменьшает адсорбцию Р, что ведет к снижению уровня АТФ и нарушению процесса фосфорилирования; снижение уровня Fe в крови, анемия.

Токсичность: токсическая доза – 5 г; соли Al токсичны, парализуют нервную систему.

Способствует усвоению: старение, гипервитаминоз D, алкоголь.

Симптомы острого отравления алюминием: частые простудные заболевания, приступы сухого и мокрого кашля, чувство сдавленности и «покалывания» в груди, вялость и быстрая утомляемость, появление отдышки, расстройства в работе пищеварительного тракта, частые боли в брюшной полости, хронический бронхит.

Источники: вода, атмосферный воздух, лекарственные препараты, алюминиевая посуда, чай, яблоки морковь, некоторые травы и плавленые сыры, антациды, дезодоранты, бумажные полотенца, а также продукты, контактирующие с алюминиевой фольгой.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ

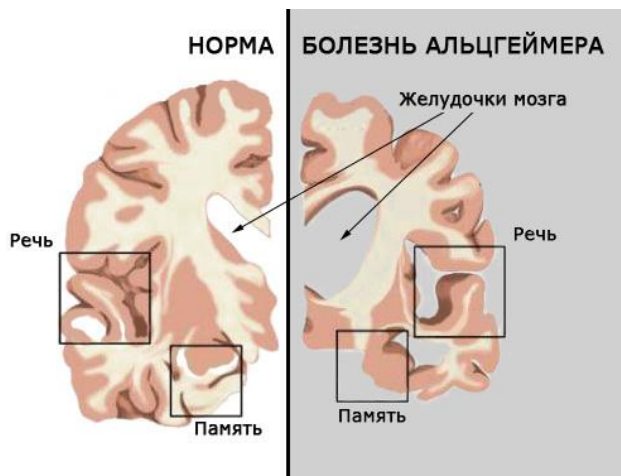


Болезнь Альцгеймера

Болезнь Альцгеймера – нейродегенеративное заболевание, сопровождаемое потерей памяти, нарушениями речи и ориентации в пространстве, которое прогрессирует в деменцию («старческое слабоумие») при повышенной концентрации алюминия. Развитие болезни сопровождается накоплением в тканях мозга бляшек, состоящих из амилоидов (пептидов). Они взаимодействуют с никотиновыми ацетилхолиновыми рецепторами, что приводит к сбою когнитивных процессов.



Наиболее распространенным первым проявлением является потеря кратковременной памяти (например, больные задают повторяющиеся вопросы, часто кладут предметы не на их место или забывают их назначение),



нарушение хода рассуждений и решения сложных задач, недальновидность (например, больные принимают плохие финансовые решения), лингвистическая дисфункция (например, трудности мышления при помощи общеизвестных слов, ошибки речи и/или письма), дисфункция зрительно-пространственной ориентации

(например, невозможность узнавать лица или обычные объекты), нарушения поведения (например, бродяжничество, возбуждение, крикливость, бред преследования). Болезнь носит прогрессирующий характер, ее симптомы могут нарастать от нескольких месяцев до нескольких лет. Болезнь Альцгеймера является наиболее распространенной формой деменции. Средняя продолжительность жизни больного после диагностирования заболевания зависит от его возраста, но, как правило, составляет от 7 до 10 лет. По данным Всемирной организации здравоохранения, около 50 млн человек в мире больны старческой деменцией, из которых две трети страдает болезнью Альцгеймера. Их число с каждым годом возрастает и, по некоторым прогнозам, к 2050 году может превысить 130 млн человек. Однако не следует рассуждать, что это старческая болезнь, имеются случаи заболевания лиц, не достигших 50 лет.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Отравление алюминием «алюминоз»

Алюминиевый пневмокониоз относится к профессиональным болезням. Главным фактором развития заболевания является попадание в организм большого количества алюминиевой пыли и пара. Алюминий используют в промышленности для производстве машин, судов и авиаконструкций, при изготовлении посуды, в медицине, как средство для очистки воды. Такое широкое применение алюминия (в виде металла и его соединений) в различных сферах может стать причиной интоксикации, как всего организма, так и *алюминоза* – поражения легких, которая сопровождается сморщиванием легких (то есть постепенным замещением легочной ткани фиброзной), атеросклерозом (особенно сосудов бронхов), потерей аппетита, кашлем, иногда болями в желудке, тошнотой, запорами, «рвущими» болями во всем теле, дерматитами и изменением крови – увеличением количества лимфоцитов и эозинофилов.

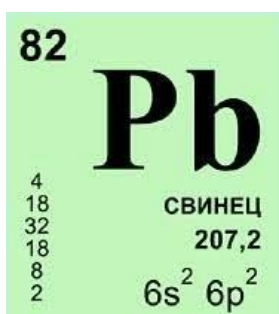


При большой концентрации или при постоянной работе в загрязненной среде, развивается пневмокониоз. В легочной ткани алюминиевая пыль вступает в реакцию, превращаясь в гидроокись. Такое состояние способно вызывать фибриоз легочной ткани. Систематическое вдыхание алюминиевой пыли и паров способно вызвать заболевание через 6 месяцев, в отдельных случаях – через несколько лет. Первыми признаками отравления алюминием является частый кашель и одышка. При обращении в больницу, пациенту диагностируют эмфизему и бронхит. На начальных этапах интоксикации организма наблюдаются:

- частые простудные заболевания;
- приступы сухого и мокрого кашля;
- чувство сдавленности и «покалывания» в груди;
- чьялость и быстрая утомляемость;
- чоявление одышки, которая со временем только усиливается;
- часстройства в работе пищеварительного тракта;
- отсутствие аппетита и частые боли в брюшной полости.



Если болезнь прогрессирует, у пациента усиливается одышка, даже при малейших физических нагрузках, случаются сильные приступы кашля. Известны случаи, когда единственным проявлением заболевания был хронический бронхит. Заболевание способно быстро прогрессировать, вызывая осложнения дыхательной функции, состояние частых рецидивов и нарушение кровообращения. Без надлежащего лечения у пациента может произойти спонтанный пневмоторакс, атрофический катар носа, в отдельных случаях наблюдается разрушение перегородки носа и бронхиальная астма, вызванная чувствительностью на алюминиевую пыль. Алюминиевый пневмокониоз лечить очень тяжело, в большинстве случаев все сводится к устранению симптоматики. Поэтому, необходимо сосредоточить особое внимание на профилактике и технической безопасности на рабочем месте.



Свинец – элемент IV-й группы шестого периода Периодической системы Д.И. Менделеева. Содержание в земной коре — $1,6 \cdot 10^{-3}$ % по массе. В воздухе содержится 0,01 мг/м³ свинца. Увеличение содержания ацетата свинца до 145 мг/кг приводит к летальному исходу. Свинец – яд для протоплазмы всех клеток организма. Этот элемент содержится в моторном топливе, он накапливается и загрязняет атмосферу. Загрязнение атмосферного воздуха свинцом способствует его проникновению в организм. При попадании свинца в организм он распределяется между такими органами, как мозг, почки, печень и кости. Отложенный в костной ткани свинец может возвращаться в кровь во время беременности, в результате чего его воздействию подвергается плод. Через дыхательные пути пары свинца накапливаются в альвеолах, бронхиолах и рассасываются в легкие. Основное количество свинца, попадая в организм, накапливается в красных кровяных тельцах и костях (~ 40-50%).

Не получающие достаточного питания дети в большей степени подвержены влиянию свинца, поскольку их организм абсорбирует больше свинца в случае нехватки других питательных веществ, например, кальция или железа. Наибольшему риску подвергаются дети в самом раннем возрасте (включая плод в период внутриутробного развития) и дети, живущие в

неимущих семьях. Противоядием при отравлении ионами свинца является яичный белок и аскорбиновая кислота.

В организме человека массой 70 кг содержится 7-15 мг свинца; в крови – 0,21 мг/л; в костной ткани– $(3,6-30) \cdot 10^{-4} \%$; в мышечной ткани– $(0,23-3,3) \cdot 10^{-4} \%$;

Биологическая роль: отсутствует;

- может накапливаться в скелете, замещая Са;
- является гемолитическим ядом: снижает содержание гемоглобина в крови на 50%, вызывая свинцовую анемию;
- способен «включаться» в различные клеточные ферменты, нарушая их– функционирование (ингибируя);
- тератоген; канцероген

Суточная потребность: 0,06-0,5 мг

Избыток: замедление роста, особенно опасно в возрасте 6-8 лет; поражение центральной нервной системы, задержка ее развития, замедление темпов интеллектуального развития, повышенная агрессивность; поражение желудочно - кишечного тракта, запоры; поражение печени и др. органов; вызывает потерю слуха; ухудшение сумеречного зрения; вызывает обменные и эндокринные нарушения; вызывает профессиональные заболевания.

* признаком избытка в организме является черная свинцовая кайма у десен.

Токсичность: Pb и его соединения очень токсичны; токсическая доза – 1 мг; летальная доза – 10 г.

***свинец** плохо пропускает любое излучение, поэтому его применяют в качестве защиты в медицине и других областях, где необходима защита от радиации. В частности, свинцовые пластины вшиваются в фартуки, которые надевают **пациентам** для безопасности при рентгенографическом обследовании. Защитные свойства свинца применяются в атомной промышленности, науке, производстве ядерного оружия;

Симптомы острого отравления алюминием: Отравление ионами свинца приводит к появлению пятен на деснах, расстройству нервной системы, малокровию, головокружению, нарушению функции почек, способствует развитию анемии, паралича, судороги.

Источники: рыба, морепродукты, продукты растительного происхождения, газообразные выбросы, особенно автомобилей



Отравление свинцом "сатурнизм"

Свинец является канцерогенным металлом. Отравление свинцом называется "сатурнизм". Свинец и его соединения являются политропными ядами (т.е. действуют на разные органы и системы организма) и вызывают в основном изменения в нервной и сердечнососудистой системах, а также нарушения ферментативных реакций, витаминного обмена, снижают иммунобиологическую активность человека. Высокая степень риска свинцового отравления отмечается у детей младшего возраста так как детский организм сорбирует до 40 % поглощенного с пищей свинца, в то время как организм взрослого человека – всего от 5 до 10 %.

В настоящее время свинец занимает первое место среди причин промышленных отравлений. Это вызвано широким применением его в различных отраслях промышленности. Воздействию свинца подвергаются рабочие, добывающие свинцовую руду, работающие на свинцово-плавильных заводах, занятые в производстве аккумуляторов, при пайке, в типографиях, при изготовлении хрустального стекла или керамических изделий, этилированного бензина, свинцовых красок и др. Загрязнение свинцом атмосферного воздуха, почвы и воды в окрестности таких производств, а также вблизи крупных автомобильных дорог создает угрозу поражения свинцом населения, проживающего в этих районах. Значительными источниками свинца являются выхлопные газы автомобилей, использующих этилированный бензин. Особенно опасны для человека отравления, вызванные органическим соединением свинца – тетраэтилсвинцом $Pb(C_2H_5)_4$. Тетраэтилсвинец, добавленный в бензин в количестве 0,1 % для повышения его октанового числа, при сгорании моторного топлива выбрасывается в атмосферу. Он легко попадает в почву и загрязняет пищевые продукты.

Поступление в организм нерастворимых, но летучих препаратов свинца происходит через легкие, а растворимых – через слизистые оболочки пищеварительного тракта и кожу. Выделение свинца из организма происходит через пищеварительный тракт и почки, причем повышенное содержание

свинца в моче (более 0,05 мг/л) служит одним из показателей отравления свинцом.

Острое отравление сопровождается головной болью, слабостью, головокружением, рвотой, брадикардией, потливостью, слюнотечением, зудом, тремором конечностей. Симптомы часто развиваются через 6-48 часов после отравления. При вдыхании паров более выражена неврологическая

симптоматика: бессонница, головная боль, атаксия (нарушение координации движений), судороги, галлюцинации, психомоторное возбуждение. При тяжелой интоксикации (острой или хронической) возникает алиментарный синдром – анорексия, привкус металла (при хронической интоксикации –

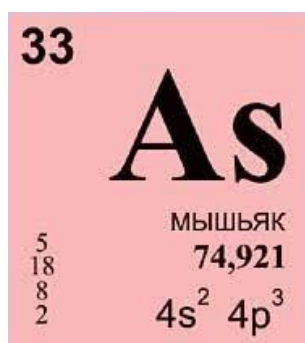


ощущение волоса) во рту, запоры, кишечные колики, напряжение мышц брюшной стенки (иногда), на деснах – свинцовая (сине-черная) кайма. Нервно-мышечный синдром (чаще у взрослых): безболезненный периферический неврит и слабость мышц-разгибателей. Церебральный синдром. При остром отравлении – галлюцинации, бред, психомоторное возбуждение, маниакальный синдром, судороги.

Лечение

При острых и тяжелых отравлениях – госпитализация в токсикологический центр, в других случаях – амбулаторное лечение. Лечение выраженных психопатологических расстройств проводят в психиатрическом стационаре. Полное выздоровление возможно лишь при легких интоксикациях.

При свинцовой энцефалопатии: у 25% – смертельный исход, у 15-40% – стойкие неврологические нарушения (судороги, центральный паралич, атрофия зрительного нерва, психическая заторможенность, задержка умственного развития (у детей), эпилептиформные припадки), возможна полная потеря трудоспособности.



Мышьяк р - элемент V-й группы четвертого периода Периодической системы Д.И. Менделеева. Является токсичным элементом. Содержание в воздухе не должно превышать – $0,3 \text{ мг/м}^3$, в воде – $0,05 \text{ мг/л}$. В атмосферу попадает в результате загрязнения выбросами промышленных предприятий. С пищей в организм попадает около 1 мг мышьяка в сутки. В основном он концентрируется в эритроцитах и селезенке, белках тканей. Смертельная доза для взрослого человека составляет $0,1-0,3 \text{ г}$.

Соединения As(III) – арсениты, оказывают отравляющее влияние на тиольную группу при взаимодействии с белками и ферментами.

Из соединений мышьяка наиболее токсичным действием обладает арсин (AsH_3). Это соединение ингибирует активность гема. Вследствие этого усиливается гемолиз эритроцитов и происходит закупорка каналов почек. Последнее ослабляет проток желчных кислот их метаболитов, что приводит к пожелтению организма. В отличие от перечисленных арсенат ионы (HAsO_4^{-2}) ингибируют синтез АТФ. Арсенат ионы ослабляют метаболизм пировиноградной кислоты в митохондриях. Это приводит к нарушению метаболизма углеводов, аминокислот и липидов. Также увеличение количества мышьяка в организме приводит к заболеванию «черных стоп». Будучи в больших дозах ядом, мышьяк и его соединения в малых дозах усиливают деятельность сердечно-сосудистой системы, кроветворных органов, влияют на общий тонус организма.

В организме человека массой 70 кг содержится 18 мг мышьяка; в крови – $0,0017-0,09 \text{ мг/л}$; в костной ткани – $(0,8-1,6) \cdot 10^{-4} \%$; в мышечной ткани – $(0,009-0,65) \cdot 10^{-4} \%$.

* наибольшее количество в волосах.

Биологическая роль: важен для некоторых форм жизни:

- в малых дозах стимулятор кроветворения;
- подавляет SH-группы белков и ферментов;
- угнетает окислительные процессы;
- уменьшает выработку тиреотропных гормонов;
- увеличивает синтез белков, глобулинов;
- поражает кровеносные сосуды;
- влияет на чистоту кожи и рост волос;
- действует губительно на возбудителей некоторых болезней человека;
- регулирует аппетит;

- канцероген.

Суточная потребность: 10-15 мкг.

Недостаток: меланоз кожи, поседение волос; депрессия роста и деминерализация костей.

Избыток: снижение функций костного мозга и лейкоцитов; потеря аппетита и резкое снижение веса; конъюнктивиты; периферические невриты; гиперкератоз и меланоз кожи.

* из органов выводится медленно, годами сохраняется в волосах.

Токсичность: токсичен, токсическая доза – 5-50 мг; летальная доза – 50-340 мг; при отравлении поражается центральная нервная система. Этот элемент ядовит.

Симптомы острого отравления мышьяком: присутствие металлического привкуса во рту, жжение и спазмы в гортани, сильные головокружения, диарея, сильные боли в животе и обезвоживание. В тяжелых случаях возможны отеки легких и спазмы, полная потеря сознания и состояние паралича, кома.

Источники: вода, пиво, репа, картофель, чеснок, морепродукты, табак, лекарственные препараты

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Отравление мышьяком «болезнь черных стоп»

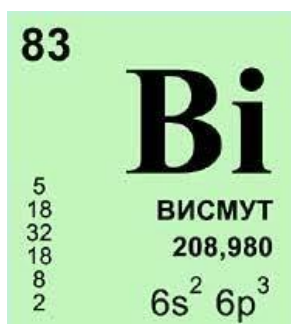
Отравление мышьяком происходит при попадании данного вещества в организм или на кожу человека. Мышьяк называют «королем ядов» и в чистом виде он очень редко встречается в природе. Мышьяк способен попадать в организм через желудочно-кишечный тракт, дыхательную систему, а также абсорбироваться через кожу. В организме молекулы мышьяка просачиваются в кровь и разносятся по всем органам и тканям. Яд способен накапливаться в клетках, вызывая тем самым нарушения в работе нервной системы, дыхательных органов, ЖКТ, приводить к почечной и печеночной недостаточности. Характерные признаки отравления мышьяком и его соединениями зависят от количества полученного вещества. К примеру, в случае приема триоксида мышьяка, смертельная доза составляет от 50 до 340 мг. Симптомы отравления напрямую зависят от тяжести поражения: для

острой формы характерно присутствие металлического привкуса во рту, жжение и спазмы в гортани. Кожа становится синей, склеры и ладони – желтеют. Сильные головокружения, которые сопровождаются понижением артериального давления. Начинается диарея, сильные боли в животе и обезвоживание. В тяжелых случаях возможны отеки легких и спазмы, полная потеря сознания и состояние паралича, кома. При подострой форме наблюдается поражение слизистых оболочек, особенно глаз, что вызывает сильное слезотечение и состояние, близкое к насморку. Утрудненное дыхание, которое сопровождается кашлем и чиханием. Возможна тошнота и рвота, после которых во рту появляется выраженный металлический привкус. Хроническая форма отравления проявляется через сильную слабость, быструю устываемость, анемию. Отдельные участки кожи немеют, теряется чувствительность и выраженная слабость в конечностях. Развивается токсический гепатит, появляются сосудистые звездочки по всему телу.



Длительное воздействие высоких концентраций мышьяка в питьевой воде может привести к утолщению кожи и появлению пигментных пятен, а также раку кожи, легких, мочевого пузыря или почек. Увеличение количества мышьяка в организме также приводит к заболеванию «черных стоп».

Болезнь черных стоп эндемическое заболевание, обусловленное высоким содержанием мышьяка в питьевой воде (400 – 600 мкг/л) диагностировано у жителей острова Тайвань, в Индии, Бангладеш и Чили. Проявляется гиперпигментацией кожи, приводящей к развитию злокачественных новообразований.



Висмут р - элемент V-й группы шестого периода Периодической системы Д.И. Менделеева. Висмут - малораспространенный элемент. Его содержание в земной коре составляет $2 \cdot 10^{-5}\%$ по массе, в морской воде — $2 \cdot 10^{-5}$ мг/л. В организм человека с пищей, а также с воздухом, пылью, сигаретным дымом и водой, поступает 5—20 мкг/сутки висмута.

После всасывания висмут обнаруживается в крови в виде соединений с белками, а также проникает в эритроциты. В организме накопление висмута наблюдается в печени, почках (до 1 мкг/г), селезенке и костях и в головном мозге. Соли висмута, попадая в организм, легко гидролизуются и образуют малорастворимые соединения. В желудочно-кишечном тракте ионы висмута образуют прочные комплексные соединения с лигандами, содержащими аминогруппу, не усваиваются организмом и выделяются из него. Этим объясняется токсическое действие солей висмута, которые угнетают амино- и карбоксиполипептидазу. При проникновении растворимых соединений висмута в кровь они обнаруживаются в плазме в соединениях с белками. Увеличение ионов висмута в организме ослабляет сердечную деятельность, чрезмерное увеличение приводит к поражению центральной нервной системы. Основная масса висмута накапливается в почках и приводит к нарушению его функции. Увеличение количества висмута в кожном покрове приводит к дерматитам. Растворимые соединения висмута ядовиты.

Содержание в организме человека массой тела 70 кг невелико, но точные данные отсутствуют; в крови – 0,016 мг/л; в костной ткани – $0,2 \cdot 10^{-4}\%$; в мышечной ткани – $0,32 \cdot 10^{-5}\%$.

Биологическая роль:

- способен связываться с иммуноглобулинами, снижая их содержание;
- соли Bi угнетают амино- и карбопептидазы;
- тератоген, вызывает энцефалопатию плода

Суточная потребность: 0,005-0,02 мг

Избыток: набухание слизистой оболочки рта, серая кайма на деснах, выпадение зубов, язвенный стоматит; токсический гепатит, недостаточность функций почек; периферические невриты; остеопороз

Симптомы острого отравления висмутом: ослабление сердечной деятельности, поражение центральной нервной системы, дерматиты. Растворимые соединения висмута ядовиты.

Токсичность: токсичны растворимые соединения.



Отравление соединениями висмута

Отравление висмутом может быть острым и хроническим. Острое отравление висмутом наблюдается при применении висмута на большие свежие раневые поверхности, а также, при введении в кровь растворимых соединений висмута, не осаждающих белок и потому не вызывающих эмболии. Хроническое отравление висмутом может привести к изменению белкового, углеводного и липидного обменов, снижению содержания гемоглобина в крови и другим нарушениям. За транспортировку висмута к различным органам в организме ответственны лейкоциты. Захваченный лейкоцитами и разнесенный током крови и лимфы по всему организму висмут накапливается в селезенке, центральной

нервной системе и органах выделения (почки, печень, кишечник, слюнные железы). Висмут, прошедший через желудочно-кишечный тракт, выделяется в виде сульфида висмута, окрашивая кал в темный цвет. Резорбированный висмут выделяется с мочой. Установлено, что при



отравлении солями висмута поражаются почки, центральная нервная система, печень, кожа и слизистые оболочки. У человека, после приема токсической дозы, симптомы отравления появляются спустя несколько дней: вначале обнаруживается пигментация во рту, причем на деснах появляется черная кайма («висмутовая кайма»), вызываемая отложением сернистого висмута. Затем развивается стоматит, иногда язвенный, могущий распространиться на гортань и пищевод. Как следствие появляется тошнота, рвота, гастралгия, метеоризм, диарея, альбуминурия. Далее наступает упадок питания, исхудание и кахексия. Длительный прием препаратов висмута в больших дозах может вызвать симптомы «висмутовой» энцефалопатии (особенно у больных с нарушением функции почек). При вскрытии умерших от отравления висмутом находят дегенеративные изменения в нервной ткани, слизистых оболочках желудочно-кишечного тракта, паренхиматозные

изменения в печени и почках. Страдает сердечная деятельность. Происходят изменения в щитовидной железе.

Сурьма р - элемент V-й группы пятого периода Периодической системы Д.И. Менделеева. По медико-биологическим свойствам и фармакологическому эффекту сурьма похожа на мышьяк, но ее соединения менее токсичны. Это связано малой растворимостью продуктов гидролиза солей висмута и вследствие этого невозможностью поглощения стенками пищеварительного тракта. Сурьма и ее соединения в основном концентрируются в скелете, печени, почках и селезенке. Смертельной дозой для человека является 0,12г. сурьмы.

В организме человека массой 70 кг содержится 0,09 г сурьмы; в крови – 0,0033 мг/л; в костной ткани – $(0,01-0,6) \cdot 10^{-4} \%$; в мышечной ткани – $(0,42-19,1) \cdot 10^{-6} \%$.

Биологическая роль: отсутствует;

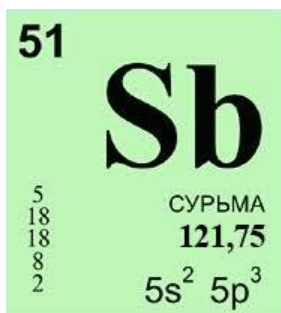
- стимулятор;
- канцероген;
- является элементом спутником As.

Суточная потребность: 0,002-1,3 мг.

Избыток: при вдыхании паров развивается сурьмяная «литейная лихорадка»; увеличение числа гинекологических заболеваний; у мужчин нарушение половой функции; пневмосклероз.

Токсичность: токсична, токсическая доза – 100 мг

Симптомы острого отравления сурьмой: носовые кровотечения, рвота, одышка, кашель, расстройство пищеварительных функций, исхудание.



Источники: вода, репа, картофель, чеснок, морепродукты, табак, лекарственные препараты, рыба, шпинат.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



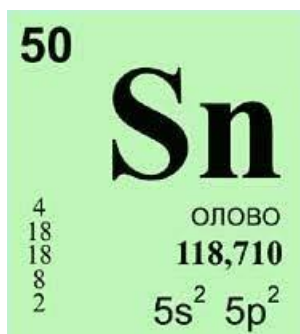
Отравление сурьмой «литейная лихорадка»

Сурьма проявляет раздражающее и кумулятивное действие. Пыль и пары сурьмы вызывают носовые кровотечения, сурьмяную «литейную лихорадку», пневмосклероз, поражают кожу, нарушают половые функции. Она накапливается в щитовидной железе, угнетает её функцию и вызывает эндемический зоб. Соединения сурьмы (III) более токсичны, чем сурьмы (V). При остром отравлении появляется рвота, боль в животе, понос, иногда пострадавшие жалуются на металлический вкус во рту. При длительном контакте с пылью, содержащей сурьму, наблюдаются язвы желудка и кишечника. Местное раздражение, вызванное оксидом трехвалентной сурьмы, может привести к ларингиту, трахеиту и пневмониту. При остром отравлении оксидом пятивалентной сурьмы возможно повреждение легких.



Оксиды сурьмы вызывают литейную лихорадку. Для литейной лихорадки характерны острые приступы, начинающиеся через несколько часов после контакта с металлом. Приступ начинается с усталости, головной боли, чувства стеснения в груди, кашля, потери аппетита. Затем начинается лихорадочное состояние: озноб, повышение температуры тела до 40°. лихорадка сопровождается тошнотой, рвотой, иногда бредовым состоянием. Наблюдается раздражение слизистых оболочек верхних дыхательных путей, боли в животе, понос. Смертельная доза для **взрослого** человека — 100 мг, для детей — 49 мг.

Для аэрозолей сурьмы ПДК в воздухе рабочей зоны 0,5 мг/м³, в атмосферном воздухе 0,01 мг/м³. ПДК в почве 4,5 мг/кг. В питьевой воде сурьма имеет ПДК 0,005 мг/л, установленную по санитарно-токсикологическому лимитирующему признаку вредности.



Олово р - элемент IV-й группы пятого периода Периодической системы Д.И. Менделеева. В организм попадает с пищей. С пищей человек получает около 1 мг олова в сутки, при преобладании в пище консервированных продуктов это количество увеличивается в 38 раз.

Причиной отравления оловом является то, что оно содержится в бензине в виде $\text{Sn}(\text{CrH}_5)$ и накапливается в печени, легких, почках, эритроцитах. Неорганические соединения олова не очень ядовиты, но оловоорганические соединения весьма токсичны. В организме олово в основном концентрируется в печени, почках, мышцах, крови и легких. Отравление оловом вызывает анемию, уменьшение гемоглобина и красных кровяных телец.

Олово активизирует ферменты в пищеварении, способствует росту клеток. При нехватке олова у животных ухудшается слух, замедляется рост, нарушается минеральный баланс.

Избыток олова в организме приводит к поражению кожи и верхних дыхательных путей, а также вызывает психические заболевания. В частности, при отравлении оловом у 59% больных наблюдается энцефалопатия, у 38% больных наблюдается умственная отсталость.

В организме человека массой 70 кг содержится 14 мг олова; в крови – 0,38 мг/л; в костной ткани – $1,4 \cdot 10^{-4} \%$; в мышечной ткани – $(0,33-2,4) \cdot 10^{-4} \%$

Биологическая роль: отсутствует;

- стимулятор;
- канцероген;

Суточная потребность: 0,2-3,5 мг

Избыток: головная боль, рвота, металлический привкус во рту, светобоязнь, боли в животе, обезвоживание организма, задержка мочи, поражение кожи, психические заболевания.

Токсичность: токсическая доза – 2г; некоторые оловоорганические соединений очень токсичны

Симптомы острого отравления сурьмой: слабость, головокружение, снижение аппетита, тошнота, ухудшение сна, боли в животе, зуд, сыпь на коже, пищеварительные расстройства.

Источники: консервированная пища и напитки, жирная рыба, горох, семена подсолнуха.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Отравление оловом «станноз»

При избытке, олова в организме человек чувствует металлический привкус во рту. Если олово поступает в организм в большом количестве продолжительное время, на клеточном уровне могут начаться структурные изменения хромосом, что чревато серьезными последствиями.



Уровень олова повышен у любителей различных консервов и тех, кто чистит зубы зубной пастой с фтором. Или если человек постоянно работает с этим металлом, ему тоже грозит избыточное накопление олова в организме. При длительном хранении жестяные банки разрушаются, особенно если они содержат продукт с нитратами (жесть, из которой делают консервные банки — это тонкий лист железа, покрытый с двух сторон оловом). При этом образуется оловянный водород SnH_4 , который является причиной тяжелых отравлений при употреблении в пищу очень старых консервов. Отравление оловянистым водородом может быть даже смертельным. К его симптомам относятся судороги и чувство потери равновесия. Вот почему так важно, открыв консервы, тут же переложить их содержимое в стеклянную или фарфоровую ёмкость. Хранить в жестяной банке открытые консервы категорически запрещено.



Пары олова и его аэрозольные частицы опасны, так как при длительном и регулярном вдыхании оно может вызвать заболевания легких; ядовиты также органические соединения олова, поэтому работать с ним и его соединениями надо в средствах защиты.

Осложнения, возникающие при ежедневном контакте с оловом — это станноз (тяжелый кашель с мокротой и одышкой), а также — слабость, головокружение, снижение аппетита, тошнота, ухудшение сна, боли в животе, зуд, сыпь на коже, пищеварительные расстройства. Имеют место изменения в составе крови, проблемы со зрением. Может увеличиваться печень, повышаться уровень глюкозы в крови. Антагонистами для олова являются цинк и медь. Их содержание при переизбытке олова уменьшается. А действие цинка и меди противоположно действию, которое оказывает олово в биохимических реакциях организма. У пожилых людей снижается или вовсе утрачивается способность быстро выводить олово из организма, металл накапливается в дыхательных органах и вызывает различные болезни.

Вредным фактором можно назвать близость жилищных домов к автомагистралям (близким считается расстояние в 500 метров). Пыль и пары с оловом повышают содержание кальция на клеточном уровне и уменьшают содержание магния. Последний защищает клетки от возникновения и развития злокачественных новообразований. Поэтому людям, проживающим недалеко от автомобильных трасс (особенно, если ослаблен иммунитет), рекомендовано употреблять препарат магния дополнительно с целью снизить вероятность возникновения раковых заболеваний.

При отравлениях оловом лечение назначают симптоматическое: диетотерапия, гепатопротекторы, препараты меди и цинка. В особо тяжелых случаях человеку вводят хелатирующие препараты, которые связывают и выводят вредные вещества из организма.

1.5.3. Медицинские препараты, содержащие неорганические элементы

BaSO_4	- сульфат бария	Применяется при рентгенологических обследованиях пищевода, желудка и кишечника
BaS	-сульфид бария	Средство для удаления волос с кожи.
^{89}Sr и ^{90}Sr	- изотопы стронция	Применяется в лучевой терапии при костных опухолях
Cd	- кадмий	Применяется в стоматологии. Амальгамы, содержащие кадмий, применяются при пломбировании зубов
$\text{Al}(\text{OH})_3$		Адсорбирующее средство.
$\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	- Квасцы	Применяется для лечения воспалительных заболеваний кожи и слизистых оболочек
Al_2S_3		Применяется как непротезирующее средство в стоматологии
Соединения Sb	- самосурьма	Применяется для лечения лейшманиоза

As_2S_3		Непротезирующее средство в стоматологии
$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		Общеукрепляющее и тонизирующее средство при малокровии
Соединения мышьяка Аминарсон Новарсенол Миарсенол		Применяются для лечения амебиоза, сифилиса
$\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Na}$ BiOOH BiONO_3		Применяются для лечения желудочно – кишечных заболеваний; в мази при воспалениях кожи
Соединения висмута дерматол, бисмоверол, бийохинол – кентабисмол		Применяются для лечения желудочно – кишечных заболеваний; в мази при воспалениях кожи Для лечения сифилиса
HgCl_2	- Сулема	Применяется для лечения кожных заболеваний
HgO , $\text{-HgNH}_2\text{Cl}$		Применяется для лечения кожных заболеваний
Hg_2Cl_2	- Каломель	Применяется для лечения раговицы
PbO	- свинцовый глет	В виде свинцового пластыря применяется при гнойно-воспалительных заболеваниях кожи, фурункулах
Сплав олова с серебром и золотом		Используется в стоматологии
Соединения сурьмы $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Рвотный камешек для гельментоза кожных заболеваний

1.5.4. Химические свойства неорганогенных элементов

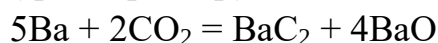
Барий в природе встречается в различных минералах в виде сульфатов, карбонатов, силикатов, алюмосиликатов. Важнейшие минералы бария – барит BaSO_4 , витерит BaCO_3 и др. В земной коре содержится $5 \cdot 10^{-2}\%$ (масс.).

Барий устойчив на воздухе, он энергично реагирует с кислородом, поэтому его хранят в герметических сосудах под слоем керосина, петролейного эфира или парафинового масла. На воздухе блеск бария теряется вследствие образования оксида, пероксида и нитрида: BaO , BaO_2 и Ba_3N_2 . Барий химически активнее кальция и реагирует с неметаллами более энергично, образуя галогениды $\text{Ba}\Gamma_2$ ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Металлический барий разлагает воду:



При обычной температуре он реагирует с диоксидом углерода:

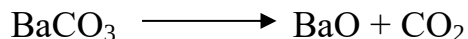


Металлический барий – сильный восстановитель.

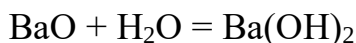
Гидрид бария BaH_2 получают нагреванием металлического бария в атмосфере водорода:



Оксид бария BaO получают непосредственным синтезом из элементов или термическим разложением при температуре 1350°C карбонатов или нитратов:

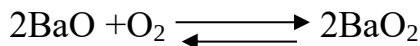


Растворяясь в воде, оксид бария образует гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – баритовую воду:



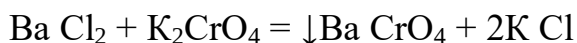
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ – самое сильное основание среди элементов II А группы, так как барий – наиболее электроположительный металл главной подгруппы II группы.

Пероксид бария BaO_2 образуется при непосредственном взаимодействии кислорода и оксида бария при температуре 330°C :

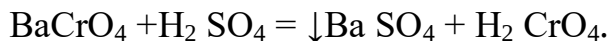


BaO_2 в воде трудно растворим.

Соли бария взаимодействуют с хроматом калия с образованием осадка желтого цвета:



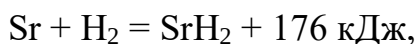
В серной кислоте желтый осадок хромата бария переходит в белый осадок сульфата бария:



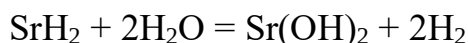
Стронций. Стронций встречается чаще в кальциевых минералах, но известны и стронциевые минералы: целестин SrSO_4 , стронцианит SrSO_3 . Стронций имеет 4 стабильных изотопа: ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr . Наиболее распространен ^{88}Sr (82,56%). Кроме того, получено два искусственных изотопа (β -излучение): ^{89}Sr с периодом полураспада 51 день и ^{90}Sr с периодом полураспада 27,7 года. Радиоактивные изотопы стронция очень токсичны.

Стронций легко теряет свои два s-электрона, поэтому известно существование только иона Sr^{2+} . Стронций энергично взаимодействует с кислородом, поэтому его хранят под слоем парафинового масла, петролейного эфира, керосина и т.д. На воздухе он быстро покрывается пленкой из оксидов (SrO , частично SrO_2) и нитрида Sr_3N_2 , которая не обладает защитными свойствами, при хранении на воздухе разрушается.

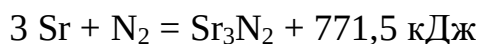
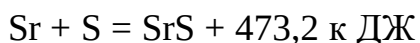
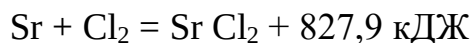
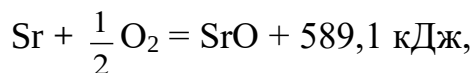
Стронций – сильный восстановитель благодаря большому сродству к кислороду и галогенам. Стронций при нагревании с водородом легко образует гидрид SrH_2 :



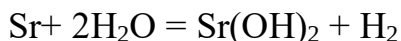
который разлагается водой подобно гидриду кальция:



При нагревании стронций взаимодействует с кислородом, галогенами, серой, азотом:



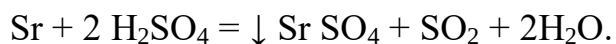
Стронций быстро взаимодействует с водой:



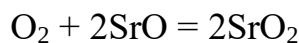
Легко растворяется в кислотах с образованием соли и выделением водорода. Стронций реагирует с разбавленной HNO_3 :



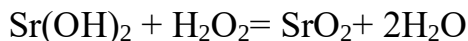
и медленно с концентрированной H_2SO_4 :



Пероксид стронция SrO_2 можно получить прямым взаимодействием между кислородом (при высоком давлении 200-250 атм и температуре 350-400°C) и SrO :



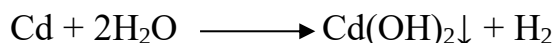
а также при взаимодействии гидроксида стронция с пероксидом водорода:



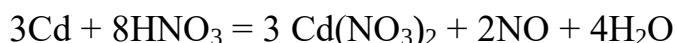
Растворимость солей стронция выше, чем бария, но ниже, чем солей кальция. Сульфат стронция SrSO_4 лучше растворим, чем BaSO_4 , но хуже, чем CaSO_4 . Хорошо растворимы галогениды (кроме SrF_2), нитрат, ацетат, хлорат стронция.

Кадмий (Cd). Кадмий в свободном состоянии в природе не встречается. Он встречается в виде минералов: гринокит CdS , отавит CdCO_3 и монтепонит CdO . Также содержится в минералах цинка, свинца и полиметаллических рудах. Природный кадмий состоит из 8 изотопов.

Кадмий ковкий и тягучий металл. На воздухе его поверхность покрывается защитной пленкой оксида. При обычной температуре кадмий с водой не реагирует из-за образования защитной пленки Cd(OH)_2 , но при высокой температуре он взаимодействует с водой:

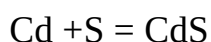


Cd(OH)_2 имеет слабо выраженный амфотерный характер. При нагревании на воздухе или в кислороде кадмий образует коричневый оксид CdO . В щелочах он практически не растворим, медленно растворяется в разбавленных кислотах HNO_3 , HCl и H_2SO_4 при нагревании:



Кадмий взаимодействует с галогенами, образуя соответствующие соли: CdF_2 , CdCl_2 , CdBr_2 , CdI_2 . Он взаимодействует только с водородом и азотом, образуя гидрид CdH_2 и нитрид Cd_3N_2 .

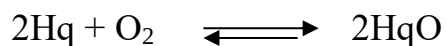
При взаимодействии кадмия с серой образуется не растворимый в воде сульфид кадмия:



Ртуть. Ртуть в природе находится в виде минералов киновари HgS , каломели Hg_2Cl_2 , монтроидита HgO и др. В земной коре ртуть находится в виде 7 стабильных изотопов.

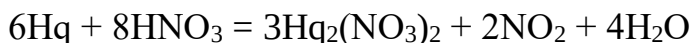
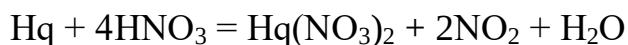
Ртуть – блестящий серебристо-белый жидкий металл. Она имеет высокое сродство к электрону и большую электроотрицательность. Для нее характерно образование ионов Hg^{2+} , в котором атомы ртути сохраняют ковалентную связь между собой (например, каломель $\text{Cl} - \text{Hg} - \text{Hg} - \text{Cl}$).

При обычной температуре кислород не действует на ртуть, но при нагревании ртути с кислородом при температуре 350°C образуется ее красный оксид HgO , который при длительном нагревании при температуре 500°C вновь распадается на ртуть и кислород:

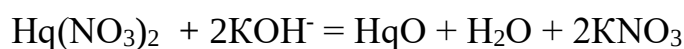


Оксид ртути существует в двух модификациях: желтой и красной. Озон окисляет ртуть до закиси ртути Hg_2O черного цвета. Оксид ртути имеет основной характер, с водой не реагирует (гидраты ртути неизвестны).

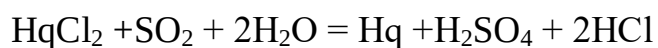
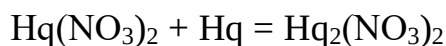
Ртуть растворяясь в кислотах, образует соли:



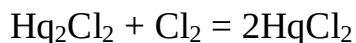
Ртуть в ряду активности металлов расположена после водорода, поэтому не вытесняет водород ни из воды, ни из кислот. При действии растворов оснований на соли ртути вместо гидроксидов выделяются оксиды:



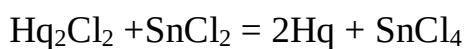
Ртуть образует 2 ряда соединения: простые и комплексные, со степенью окисления ртути +2, а также соединения, в составе которых находятся устойчивый комплекс из 2-х связанных друг с другом атомов ртути, в котором эти пара атомов является в целом двух валентной и, т.о., степень окисления каждого атома ртути равна +1. Следовательно, ртуть кроме нормальных соединений ртути (II) образует еще своеобразные субсоединения или соединения ртути (I). Соединения ртути (II) легко восстанавливаются до соединения ртути (I) и до металла:



Металлическая ртуть взаимодействует с галогенами при обычной температуре. Соединения Hg_2^+ в зависимости от условий проявляют восстановительные и окислительные свойства:

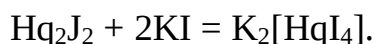


Восстановитель



Окислитель.

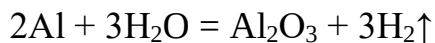
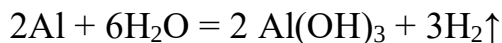
Галлоидные соединения ртути образуют многочисленные комплексные соединения с галлоидными соединениями щелочных металлов. Например, плохо растворимый в воде йодид ртути (II) растворяется в растворе йодида калия с образованием тетрайодо (II) гидраргирата калия:



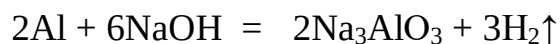
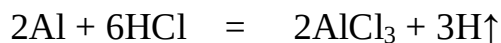
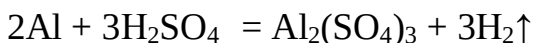
Тетрайодо (II) гидраргираты меди и серебра – $\text{Cu}_2[\text{HqI}_4]$ и $\text{Ag}_2[\text{HqI}_4]$ – окрашенные вещества, изменяющие цвет при определенной температуре, в связи с чем их применяют в термоскопии.

Алюминий. Это очень распространенный в природе элемент. По распространенности в земной коре Al занимает 3 место после кислорода и кремния.. Алюминий входит в состав более чем 250 минералов, главным образом алюмосиликатов, составляющих основную массу земной коры. Важным минералом является: боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, каолин $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нефелин $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и др. В свободном состоянии в природе алюминий не встречается. Алюминий имеет 1 природный изотоп ^{27}Al . Это серебристо-белый металл, легкий (плотность $2,7 \text{ г/см}^3$), относительно мягкий, очень пластичный, ковкий и тягучий, лучший проводник тепла и электричества после серебра и меди, обладает довольно хорошей химической устойчивостью.

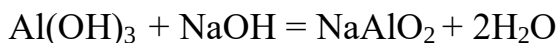
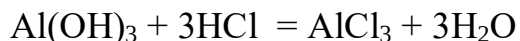
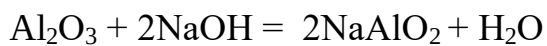
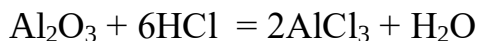
По химическим свойствам алюминий не очень активный элемент. Он легко взаимодействует с кислородом при комнатной температуре, но его поверхность покрывается защитной пленкой Al_2O_3 и предохраняет металл от дальнейшего окисления. Если очистить металл от защитной пленки, то он взаимодействует с водой:



Алюминий растворяется в разбавленных кислотах и растворах щелочей:



Оксиды и гидроксиды алюминия проявляют амфотерные свойства

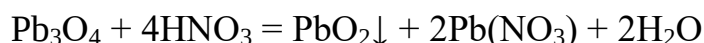


Соли Al^{3+} и алюминаты в растворах сильно гидролизуются. Алюминий не взаимодействует с концентрированной HNO_3 . Металлический алюминий, при нагревании взаимодействует с галогенами, выделяя большое количество тепла и света и образуя соответствующие галогениды. При температуре 700-

2000⁰С он взаимодействует с серой, азотом и углеродом и образует соответственно сульфид Al_2S_3 , нитрид AlN и карбид Al_4C_3 .

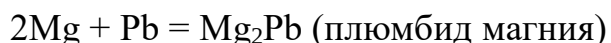
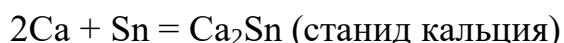
Алюминий со многими металлами образует большое количество сплавов. Они отличаются среди сплавов других элементов легкостью (малым удельным весом), высокой устойчивостью на воздухе, в воде и кислотах, прочностью, хорошими электрическими свойствами и теплопроводимостью. Благодаря этим преимуществам алюминий широко применяется во всех отраслях техники.

Олово и свинец – редкие и малорастворимые элементы. Олово и свинец имеют 10 и 4 изотопа соответственно. Это блестящие металлы. Электроотрицательность этих элементов уменьшается в ряду Sn-Pb . В обычных условиях олово может длительное время находиться на воздухе без всяких изменений, а свинец покрывается защитной пленкой оксида. В воде олово устойчиво, а свинец окисляется растворенным в ней кислородом. При нагревании Sn в присутствии кислорода образуется SnO_2 . При нагревании Pb на воздухе сначала образуется желтый оксид свинца (II) PbO и ярко-красный Pb_3O_4 (сурик). Сурик взаимодействует с азотной кислотой и образует PbO_2 :



Эти элементы образуют многочисленные простые и комплексные соединения, в которых устойчивой валентностью является 2. Соединения Sn^{2+} - сильные восстановители, а Pb^{+4} – сильные окислители.

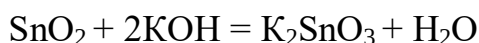
Отрицательную степень окислителя олово и свинец проявляют только в соединениях с более электроположительными элементами:

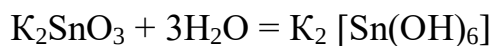


При взаимодействии Ca_2Sn и Mg_2Pb с соляной кислотой образуются более неустойчивые и ядовитые газы:



Оксид олова SnO и SnO_2 – амфотерны. SnO реагирует с горячими концентрированными щелочами, при сплавлении SnO_2 с оксидами щелочных металлов или с щелочами получают метастаннаты, а в присутствии воды – гексагидроксостанниты:





PbO и PbO_2 – амфотерны, хотя у PbO основные свойства выражены сильнее. Оксидам Sn (IV) и Pb (IV) отвечают очень слабые кислоты оловянная H_2SnO_3 и свинцовая H_2PbO_3 .

Ионы свинца являются сильными комплексообразователями, взаимодействуют с сульфгидрильными группами белков и ферментов, что приводит к уменьшению их активности.

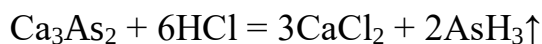
Мышьяк, сурьма и висмут. Содержание их в земной коре невелико. Обычно в природе они встречаются в виде сульфидных руд и чаще сопутствуют другим металлам в полиметаллических рудах. Основными минералами, содержащими As, Sb, Bi являются As_2S_3 – аурипигмент, FeAsS – мышьяковый колчедан (арсенопирей); Sb_2S_3 – сурьмяный блеск (антимонит), Bi_2S_3 – висмутовый блеск и др. Рассматриваемые элементы могут встречаться и в свободном состоянии.

Мышьяк и сурьма существуют в нескольких аллотропических модификациях. Основными формами для мышьяка являются металлическая, серая и желтая; для сурьмы – желтая, черная и взрывчатая.

Для As, Sb, Bi характерно понижение стабильности частиц, в котором элементы имеют положительную степени окисления, по отношению к восстановителю с ростом порядкового номера. Так, мышьяк чаще всего имеет степень окисления +5 или +3, сурьма в основном +3 (редко +4) и висмут чаще всего +3 (только очень сильные окислители переводят висмут в состояние +5).

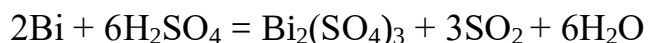
В воде и органических растворителях элементы подгруппы мышьяка не растворимы. В обычных условиях на воздухе сурьма не изменяется, а мышьяк и висмут слегка окисляются с поверхности. При нагревании на воздухе As, Sb, Bi горят с образованием оксидов типа $\text{Э}_2\text{O}_3$. Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_3$ амфотерны, у $\text{As}(\text{OH})_3$ преобладает кислотный, а у $\text{Bi}(\text{OH})_3$ – основной характер. Мышьяковистая кислота H_3AsO_3 существует только в растворе. H_3SbO_3 – сурьмянистая кислота, белый осадок, соли ее называются антимонитами.

При кислотной диссоциации от этих кислот может отщепляться молекула воды и образуются очень слабые кислоты: метамышьяковистая HAsO_2 и матасурьмянистая HSbO_2 . Высшим оксидам As_2O_5 и Sb_2O_5 соответствует мышьяковая H_3AsO_4 и сурьмяная H_3SbO_4 кислоты. Их соли называются арсенатами и антимонатами, которые бесцветны и труднорастворимы в воде As, Sb, Bi с водородом не реагируют, их водородные соединения ЭH_3 получают при действии кислоты на соединения As, Sb, Bi с металлами.

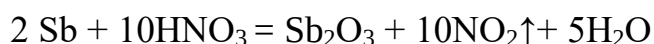


Газообразные гидриды: AsH_3 – арсин, SbH_3 – стелогин и BiH_3 – висмулин – очень неустойчивы и ядовиты. AsH_3 и SbH_3 очень сильные восстановители.

С водой As, Sb, Bi при обычной температуре не взаимодействуют. Они реагируют только с кислотами проявляющими окислительную способность:



As, Sb, Bi растворяются в концентрированной азотной кислоте:



Сульфиды As, Sb, Bi окрашены и их часто используют в качественном анализе этих элементов. Сульфиды мышьяка As_2S_3 и As_2S_5 – желтые, сульфиды сурьмы Sb_2S_3 и Sb_2S_5 – оранжевые, сульфид висмута Bi_2S_3 – черный.

Ситуационные задачи

1. Детская присыпка содержит: оксида цинка -1 часть, крахмала – 2 части, талька – 8 частей. Какова массовая доля (%) этих компонентов в порошке?

2. Ацетат свинца – $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – является вяжущим средством при воспалительных заболеваниях кожи. Применяется 0,5% раствор. Рассчитайте массу этого вещества для приготовления 100 мл 0,5% (масс) раствора. Какова массовая доля свинца (%) в этом растворе: $\rho = 1$ г/мл.

Тестовые вопросы

1. Укажите неорганогенные элементы

А. O, Cu, Hg Б. Al, Ba, As В. Al, Hg, Fe Г. Cu, Fe, Na

2. Укажите соединение мышьяка, которое применяется как непротезирующее средство в стоматологии

А. As_2O_3 Б. $\text{As}(\text{OH})_3$ В. As_2S_3 Г. As_2O_5

3. Какое соединение обладает рентгеноконтрастным свойством и применяется в рентгенологии?

А. CaSO_4 Б. BaSO_4 В. Na_2SO_4 Г. K_2SO_4

4. Укажите соединение, которое применяется в медицине в качестве гипсовой повязки

А. BaSO_4 Б. CaSO_4 В. $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ Г. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

5. Укажите ряд р-элементов?

А. Al, Pb, Hg Б. Hg, Au, Ag В. Al, As, Pb Г. Pb, Au, Hg

6. Какое соединение мышьяка применяется в стоматологии?

А. AsH_3 Б. As_2S_3 В. As_2O_3 Г. Na_2AsO_3

7. Какой из следующих ионов обладает наиболее выраженным канцерогенным свойством?

А. Ca^{+2} Б. Cu^{+2} В. Ni^{+2} Г. Ba^{+2}

8. As_2O_3 это:

А. основной оксид

Б. кислотный оксид

В. амфотерный оксид

Г. индеферентный оксид

9. Какой элемент вызывает некроз?

А. As Б. Ba В. Ni Г. Li

10. Укажите соединение алюминия, которое применяется для лечения воспалительных заболеваний кожи и слизистых оболочек

А. AlCl_3 Б. $\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ В. HAlO_2 Г. $\text{Al}(\text{OH})_3$

Глава 1.6.

Комплексные соединения

Многие биохимические процессы в живых организмах протекают с участием комплексных соединений. Гемоглобин является комплексным соединением железа, витамин B_{12} - комплексным соединением кобальта и другие. Процессы комплексообразования следует учитывать при использовании лекарственных средств, так как многие из них, имея в своем составе металл – комплексообразователь, могут образовывать прочные комплексные соединения с биолигандами организма. Комплексные соединения применяются в медицине в качестве лекарственных препаратов. Например, соединения платины – антираковые препараты, замедляющие рост

злокачественных опухолей. Купир – $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{B}_6$ – лечит туберкулез, гепатит; феррамид – комплекс железа с амидом никотиновой кислоты – анемии различной этиологии, коамид – комплекс кобальта с амидом никотиновой кислоты – способствует заживлению закрытых переломов, кобавит лечит гепатит и др.

1.6.1. Получение комплексных соединений

Все химические соединения, встречающиеся в природе можно условно разделить на две группы:

1. Простые бинарные соединения или соединения первого порядка, в молекулах которых атомы связаны ионной или ковалентной связью.

Например: H_2O , NH_3 , H_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и т.д.

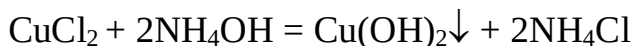
2. Сложные соединения или соединения высшего порядка, которые образованы в результате взаимодействия более простых молекул или соединений первого порядка. Их также называют комплексными соединениями: Например: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и т.д.

Комплексными или координационными соединениями называются соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся сложные частицы (комплексные ионы), состоящие из центрального атома и окружающих его молекул или ионов-лигандов.

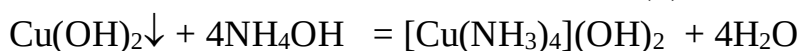
Комплексные соединения получают при взаимодействии простых (бинарных) соединений низшего порядка между собой. Например, при взаимодействии газообразного аммиака с газообразным хлоридом водорода образуется твердый хлорид аммония:



При взаимодействии хлорида меди (II) с гидроксидом аммония образуется осадок глубокого цвета гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$:

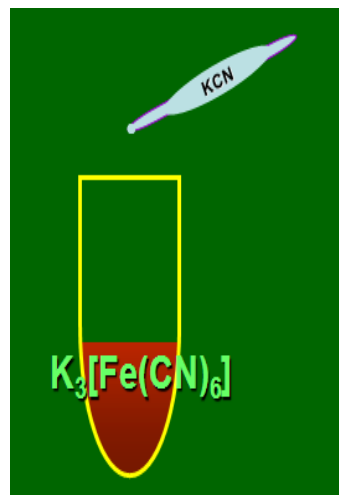
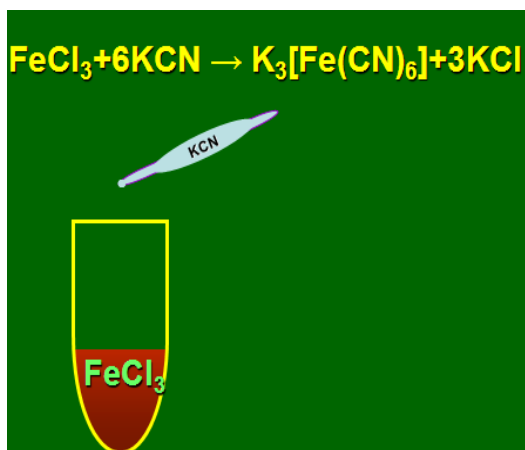


При добавлении к осадку избытка гидроксида аммония осадок растворяется и образуется комплексное соединение аммиакат меди(II):



При взаимодействии хлорида железа (III) с цианидом калия образуется комплексное соединение гексацианоферрат(III) калия





1.6.2.Строение комплексных соединений

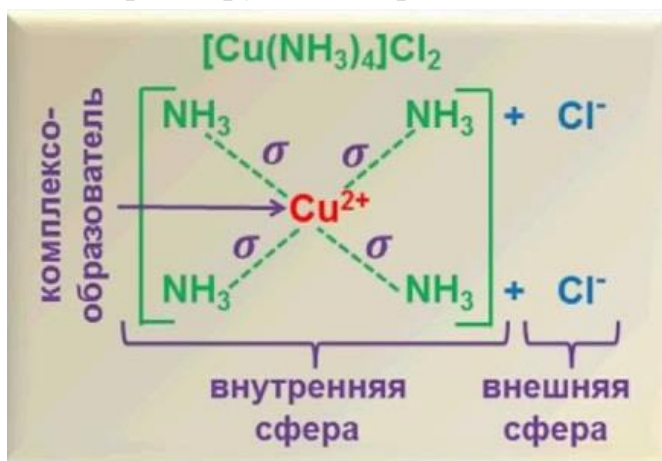
Строение комплексных соединений рассматривают на основе координационной теории, предложенной в 1893 г. швейцарским химиком Альфредом Вернером, лауреатом Нобелевской премии. В соответствии с этой теорией в комплексных соединениях различают комплексообразователь, внешнюю и внутреннюю сферы.

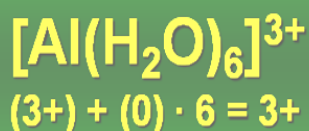
- Комплексообразователем или *центральный ион* обычно являются положительно заряженные ионы металлов, чаще ионы p-, d-элементов, реже s-элементы, нейтральные атомы, ионы неметаллов.

- Вокруг центрального атома координируются противоионы или полярные молекулы, называемые *лигандами* или *аддендами*. Лигандами могут быть нейтральные молекулы NH_3 , H_2O , NO , CO , а также кислотные остатки (анионы) CN^- , CNS^- , NO_2^- , Cl^- , I^- , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, гидроксид-ионы OH^- и другие.

- Центральный атом или ион - комплексообразователь тесно связан с лигандами и образует *внутреннюю сферу* комплексного соединения, которая называется комплексным ионом и заключается в квадратные скобки.

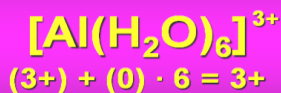
- Заряд комплексного иона (или нейтрального комплекса) равен алгебраической сумме заряда центрального атома и зарядов лигандов.





- если заряд комплексного иона положительный — *катионный комплекс*:

Kation



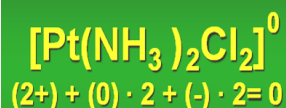
- если заряд комплексного иона отрицательный — *анионный комплекс*:

Anion



- если заряд лигандов компенсирует заряд комплексообразователя, то такие комплексные соединения называют *нейтральными или комплексами-неэлектролитами*: они состоят только из комплексообразователя и лигандов внутренней сферы. Таким нейтральным комплексом является, например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$:

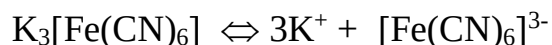
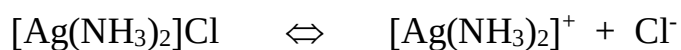
Neutral



Внешнюю координационную сферу составляют все ионы, непосредственно не связанные с центральным атомом и находящиеся за пределами внутренней координационной сферы. Заряд внутренней сферы компенсируется общим зарядом противоположного знака ионов внешней сферы.

Природа связи между центральным ионом (атомом) и лигандами может быть двоякой. С одной стороны, связь обусловлена силами электростатического притяжения. С другой — между центральным атомом и лигандами может образоваться связь по донорно-акцепторному механизму по аналогии с ионом аммония.

Комплексные соединения, имеющие внешнюю сферу, являются *сильными электролитами* и в водных растворах диссоциируют практически нацело на комплексный ион и ионы внешней сферы.



Число лигандов, координирующихся вокруг центрального атома, называется *координационным числом* данного комплексообразователя (за исключением многодентантных лигандов). Координационное число зависит от природы и геометрических размеров центрального атома и окружающих его лигандов. Оно варьируется в пределах от 1 до 12, причём наиболее часто встречающимся является 6 и 4.

Координационное число	2	4	6	8
Ион	Cu^+	$\text{Cu}^+, \text{Co}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	Ca^{2+}
Комплексообразователь	Ag^+ Au^+	$\text{Hg}^{2+},$ $\text{Ni}^{2+}, \text{Pb}^{2+},$ $\text{Rt}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	$\text{Co}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ $\text{Al}^{3+}, \text{M}^{2+}$ Pt^{4+}	Sr^{2+} Ba^{2+}

Следовательно, зная заряд иона комплексообразователя и лигандов, координационное число центрального атома, внешнесферный ион и его заряд можно написать строение комплексного соединения.



1.6.3. Классификация комплексных соединений

Комплексные соединения классифицируют по нескольким признакам.

По заряду комплексного иона:

- *катионные комплексы* образованы в результате координации вокруг положительного иона нейтральных молекул (H_2O , NH_3 и др.).

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ — хлорид тетраамминцинка(II)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ — хлорид гексаамминкобальта(II);

- *анионные комплексы:* в роли комплексообразователя выступает ион с положительной степенью окисления, а лигандами являются простые или сложные анионы.

$\text{K}_2[\text{BeF}_4]$ — тетрафторобериллат(II) калия

$\text{Li}[\text{AlH}_4]$ — тетрагидридоалюминат(III) лития

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат(III) калия;

- *нейтральные комплексы* образуются при координации молекул вокруг нейтрального атома, а также при одновременной координации вокруг положительного иона — комплексообразователя отрицательных ионов и молекул.

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ — тетракарбонилникель

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — дихлородиамминплатина(II).

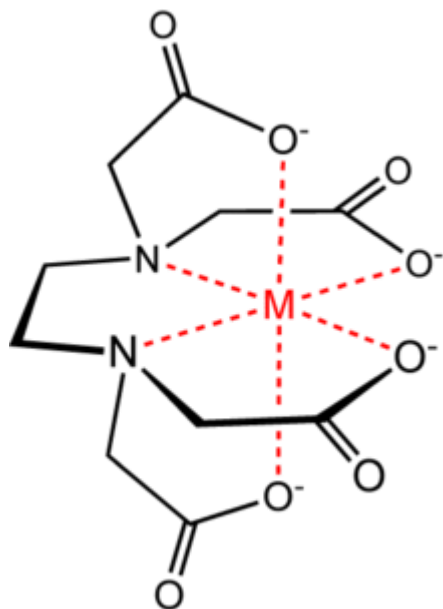
По числу мест, занимаемых лигандами в координационной сфере:

- *монодентатные лиганды.* Лиганды, занимающие в координационной сфере одно место, называются *монодентатными*. Такие лиганды бывают нейтральными (молекулы H_2O , NH_3 , CO , NO и др.) и заряженными (ионы CN^- , F^- , Cl^- , OH^- , SCN^- , и др.);
- *бидентатные лиганды.* Лиганды, занимающие в координационной сфере два места, называются *бидентатными*. Примерами служат лиганды: ион аминокислотной кислоты $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$, оксалатный ион $^- \text{O} - \text{CO} - \text{CO} - \text{O}^-$, карбонат-ион CO_3^{2-} , сульфат-ион SO_4^{2-} , тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
- *полидентатные лиганды.* Лиганды, занимающие в координационной сфере несколько мест, называются *полидентатными*. Например, комплексоны — органические лиганды, содержащие в своём составе несколько групп $-\text{C}\equiv\text{N}$ или $-\text{COOH}$ (этилендиаминтетрауксусная кислота — ЭДТА). Циклические комплексы, образуемые некоторыми полидентатными лигандами, относят к хелатным (гемоглобин и др.).

По природе лиганда:

- *аммиакаты* — соединения, в которых лигандами служат молекулы аммиака, например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ и др.;

- *аквакомплексы* — в которых лигандом выступает вода: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и др;
- *карбонилы* — комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы оксида углерода(II): $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$;
- *ацидокомплексы* — комплексы, в которых лигандами являются кислотные остатки. К ним относятся комплексные соли: $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, комплексные кислоты: $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$. В зависимости от природы кислотного остатка
фторокомплексы – $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.
цианокомплексы – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и т.д.;
- *гидрохсокомплексы* — комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают гидроксид-ионы: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и др.;



- *циклические комплексные соединения*, образуемые полидентантными лигандами, составляющие группу так называемых хелатных комплексов. Например: комплексное соединение этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) с металлами. В этом соединении лиганд является донором электронных пар, так как имеет свободные неподеленные пары электронов, а центральный атом – акцептором этих пар, так как имеет свободные орбитали для размещения этих электронов.

Рисунок 1.6.3.1. Структура комплексного иона, образованного катионом металла и анионом ЭДТА.

1.6.4. Номенклатура комплексных соединений

- В названии комплексного соединения первым указывают отрицательно заряженную часть — анион, затем положительно заряженную часть — катион.
- Название комплексной части начинают с указания состава внутренней сферы. Во внутренней сфере прежде всего называют лиганды — анионы, прибавляя к их латинскому названию окончание «о». Например: 206Cl^- — хлоро, CN^- — циано, SCN^- — тиоцианато, NO_3^- — нитрато, SO_3^{2-} — сульфито, OH^- — гидроксо и т. д. При этом пользуются терминами: для

координированного аммиака — аммин, для воды — аква, для оксида углерода(II) — карбонил.

- Число монодентатных лигандов указывают греческими числительными: 1 — моно (часто не приводится), 2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса. Для полидентатных лигандов (например, этилендиамин, оксалат) используют бис-, трис-, тетракис- и т. д.
- Затем называют комплексообразователь, используя корень его латинского названия и окончание -ат, после чего римскими цифрами указывают (в скобках) степень окисления комплексообразователя.
- После обозначения состава внутренней сферы называют внешнюю сферу.
- В названии нейтральных комплексных частиц комплексообразователь указывается в именительном падеже, а степень его не указывается, так как она однозначно определяется, исходя из электронейтральности комплекса.

Примеры:

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

$(NH_4)_2[PtCl_4(OH)_2]$ — дигидроксотетрахлороплатинат(IV) аммония

$[Cr(H_2O)_3F_3]$ — трифторотриаквахром

$[Co(NH_3)_3Cl(NO_2)_2]$ — динитритохлоротриамминкобальт

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ — хлорид дихлоротетраамминплатины(IV)

$[Li(H_2O)_4]NO_3$ — нитрат тетрааквалития

1.6.5. Окраска комплексных соединений

Окраска комплексных соединений зависит от типа лигандов и комплексообразователя. Из-за расщепления энергии d-орбиталей появляется возможность перехода электронов с подуровней d_{xy} , d_{zy} , d_{xz} на вакантные подуровни с более высокой энергией $d_z^2, d_{x^2-y^2}$ под действием поглощаемых квантов света. Эти явления можно наблюдать с помощью электронной спектроскопии. В зависимости от разности расщепленных уровней комплексы поглощают кванты света определённых диапазонов длин волн, поэтому имеют соответствующую окраску.

Примеры комплексных соединений различных цветов

	Fe^{II}	Fe^{III}	Co^{II}	Cu^{II}	Al^{III}	Cr^{III}
Гидратированный ион	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ Бледно-зелёный	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ Жёлто-коричневый	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ Розовый	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ Серо-голубой	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ Бесцветный	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ Бледно-зелёный
OH^-, разбавленный раствор	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Светло-зелёный	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ Коричневый	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Голубой	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Синий	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ Белый	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ Зелёный
OH^-, концентрированный раствор	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Светло-зелёный	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ Коричневый	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Голубой	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Синий	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ Бесцветный	$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ Бледно-зелёный
NH_3, разбавленный раствор	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Светло-зелёный	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ Коричневый	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Голубой	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Синий	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ Белый	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ Зелёный
NH_3, концентрированный раствор	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ Светло-зелёный	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ Коричневый	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ Жёлтый	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ Темно-синий	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ Белый	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ Бледно-зелёный
CO_3^{2-}	FeCO_3 Светло-зелёный	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ Коричневый	CoCO_3 Розовый	CuCO_3 Голубой		

1.6.6. Внутрикислородные соединения

Особо важное место занимают внутрикислородные соединения, так как многочисленные металлопротеиды, белковая часть которых связана с ионами металлов, построены по этому типу. *Внутрикислородные соединения* – это такие соединения, в которых один и тот же лиганд связан с комплексообразователем как обычной, так и координативной связью.

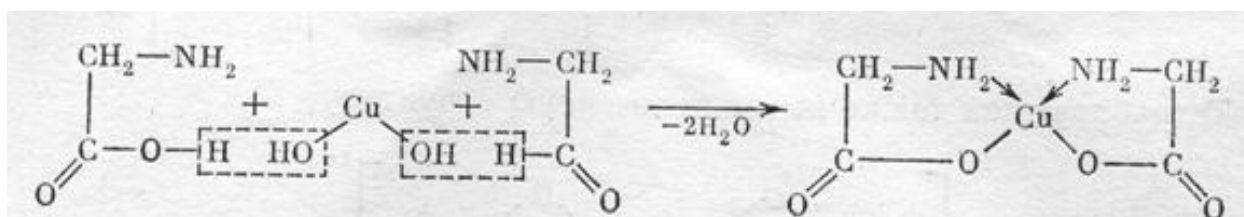
Внутрикомплексные соединения являются одной из разновидностей *циклических* или так называемых *хелатных комплексных* соединений. Они характеризуются донорно-акцепторными и ковалентно-полярными или ионными связями между лигандами и комплексообразователем. Лиганды, являясь полидентатными, содержат одновременно две и более группировок:

1. Способные к образованию ковалентно-полярных связей за счет реакций обмена: $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, $-\text{OH}$, $-\text{HS}$ и некоторые другие.
2. Доноры электронных пар: $\rightarrow\text{N}$, $>\text{NH}$, $>\text{CO}$, $-\text{S}-$ и др.

Лиганды внутрикомплексных соединений называют *комплексонами*. К ним относятся аминополикарбоновые кислоты и их производные, аминooksусная кислота (глицин), этилендиаминтетрауксусная кислота и ее двунатриевая соль, называемая трилоном Б и другие.

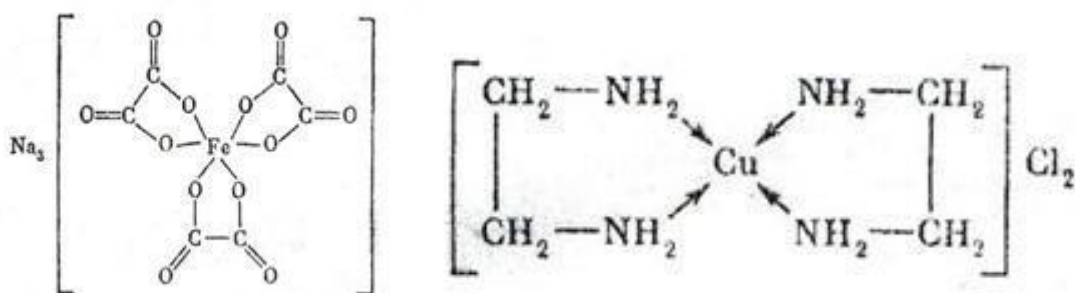
Лиганды, занимающие в координационной сфере два или несколько мест, называются *би-* или *полидентатными*. Полидентатные лиганды с ионом металла образуют так называемые *хелаты* - *циклические* или клешнеобразные соединения, в которых центральный атом и полидентатный лиганд образуют цикл. Комплексообразователь при этом оказывается, как бы втянутым внутрь лиганда, охвачен связями наподобие клешней рака. Отсюда и происходит название хелат («клешни рака»). Как правило, хелаты более устойчивы по сравнению с комплексами тех же металлов с монодентатными лигандами. Наличие в хелатах циклических группировок сильно увеличивает их устойчивость по сравнению с соединениями подобного состава, но не имеющими циклов. Такое повышение устойчивости называется *хелатным эффектом*. Известны хелаты, которые не разлагаются даже при 500°C . Наличие в хелатах циклических группировок сильно увеличивает их устойчивость по сравнению с соединениями подобного состава, но не имеющими циклов. Такое повышение устойчивости называется *хелатным эффектом*. Известны хелаты, которые не разлагаются даже при 500°C .

Рассмотрим процесс образования внутрикомплексного соединения на примере взаимодействия аминooksусной кислоты (глицина) с гидроксидом меди.



Каждая молекула глицина использует обе функциональные группы. В одном случае она связывается с центральным атомом через азот аминогруппы по донорно-акцепторному механизму, а во втором – через кислород карбоксильной группы обычной ковалентной связью. В полученном соединении ион Cu^{2+} с двумя кислотными остатками аминокислоты связан четырьмя связями: две из них – обычные ковалентные связи, образовавшиеся в результате замещения в двух карбоксильных группах ионов водорода на ион Cu^{2+} , а две другие за счет донорно-акцепторного взаимодействия неподеленных пар электронов двух аминогрупп $\text{H}:\text{N}:\text{H}$ со свободными орбиталями иона меди. Первые две связи обозначены сплошной чертой, а две другие – стрелкой.

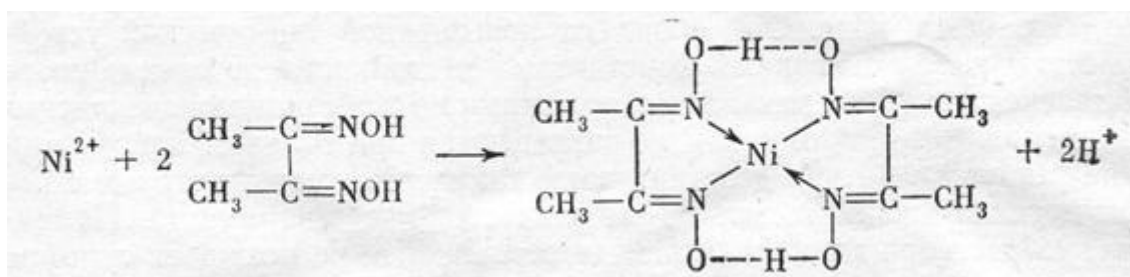
Различают обыкновенные хелаты, в которых связи или только парноэлектронные, или только донорно-акцепторного типа. Например, комплексы Fe^{3+} со щавелевой кислотой; Cu^{2+} с этилендиамином



Натрия триоксалатоферрат(III)

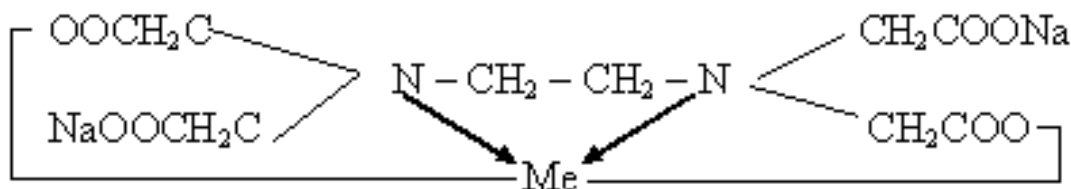
Этилендиаминмедь(II) хлорид

Первым внутримолекулярным соединением, нашедшим применение в химии, был диметилглиоксимат никеля, открытый Л.А. Чугаевым в 1905 г. Это соединение не растворимо в воде и обладает ярко-красным цветом. Реакция с диметилглиоксиматом очень чувствительна и с успехом применяется для количественного определения никеля.



В диметилглиоксимате имеется четыре цикла: два пятичленных и два шестичленных. Образование последних обусловлено водородной связью.

В последние годы широкое применение нашли внутрикомплексные соединения на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и других аминополикарбоновых кислот и их натриевые соли, называемые *комплексонами*.



Они образуют весьма прочные комплексные соединения с большинством катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и т.д.). С ионами тяжелых металлов комплексоны образуют устойчивые комплексные соединения, которые не обладают вредным действием, присущим ионам металлов, что позволяет использовать трилон Б как антидот при отравлениях тяжелыми металлами.

1.6.7. Применение комплексных соединений

Комплексные соединения широко применяются в медицине, имеют следующие важные значения в организме и в аналитической химии:

- внутрикомплексные соединения играют очень большую роль в жизнедеятельности организма, так как сложные молекулы гемоглобинов ($M_r \approx 67000$), осуществляющие перенос диатомного кислорода от легких к тканям, содержащие в своем составе так называемые простетические (небелковые) группы, или гемы, представляют собой внутрикомплексные соединения. Хлорофиллы, имеющие большое значение для жизни растений, также являются внутрикомплексными соединениями, в которых комплексообразователем являются ионы магния;
- комплексными соединениями являются также молекулы многих ферментов, в которых роль комплексообразователя играют такие металлы как железо, цинк, кобальт, молибден, медь и марганец. В состав металлоферментов могут входить атомы как одного, так и нескольких различных металлов. Так, фермент ксантиноксидаза, катализирующий окисление пуриновых оснований и образование мочевой кислоты, содержит два атома молибдена и восемь атомов железа;
- комплексные соединения также применяются в медицине в качестве лекарственных препаратов;
- внутрикомплексные соединения комплексона III с различными металлами имеют разную окраску, поэтому эти соединения приобрели большое значение для аналитической химии. На их применении основан

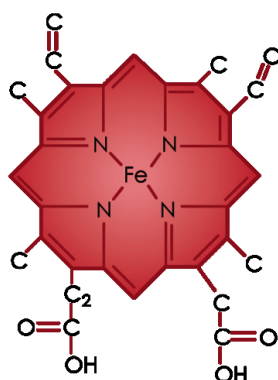
метод количественного определения ионов металлов, называемый комплексонометрическим методом, введенный в 1945 году в аналитическую химию ученым Г. Шварценбахом. Комплексонометрический метод широко применяется для количественного определения катионов многих металлов: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и др., а косвенно для анализа некоторых анионов: SO_4^{2-} , PO_4^{2-} , F^- и др.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ

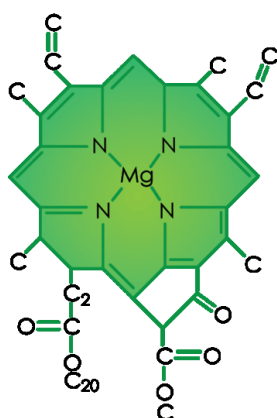


Гемоглобин, хлорофилл и их функции

Роль комплексных соединений в жизнедеятельности живых



Гемоглобин

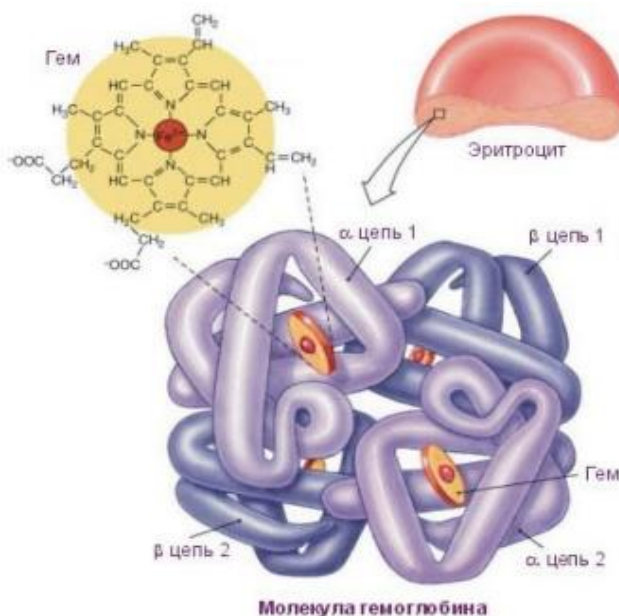


Хлорофилл

организмов огромна. Исключительно важное значение их видно из следующего примера: два вещества — гемоглобин и хлорофилл являются комплексными соединениями железа и магния соответственно.

Гемоглобин — молекула, состоящая из белка глобина (2 α - и 2 β -цепи) и 4 пигментных групп (гем), которые способны обратимо связывать

молекулярный кислород. В 1 эритроците содержится в среднем 400 млн молекул гемоглобина.



Гемоглобин, связанный с кислородом, называется *оксигемоглобином* (придает крови ярко-алый цвет). Процесс его связывания с кислородом называется *оксигенацией*, а его отдача - *дезоксигенацией*. Не связанный с кислородом гемоглобин называется *дезоксигемоглобином*. Количество гемоглобина у мужчин 130-160 г/л, у женщин 120-140 г/л.

Основная функция гемоглобина — транспорт кислорода и углекислого газа. Кроме того, гемоглобин обладает буферными свойствами, а также способностью связывать токсические вещества. У человека в капиллярах лёгких в условиях избытка кислорода последний соединяется с гемоглобином. Поток крови эритроциты, содержащие молекулы гемоглобина со связанным кислородом, доставляются к органам и тканям, где кислорода мало; здесь необходимый для протекания окислительных процессов кислород освобождается от связи с гемоглобином.

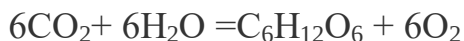
Дефицит гемоглобина может быть вызван, во-первых, уменьшением количества молекул самого гемоглобина, во-вторых, уменьшением способности каждой молекулы связать кислород при том же самом парциальном давлении кислорода. Также причиной низкого гемоглобина может быть: кровопотеря, пищевой дефицит, болезни костного мозга, химиотерапия, отказ почек, атипичный гемоглобин. Повышенное содержание гемоглобина в крови связано с увеличением количества или размеров эритроцитов, что наблюдается также при истинной полицитемии. Это повышение может быть вызвано: врождённой болезнью сердца, лёгочным фиброзом, слишком большим количеством эритропоэтина.

Хлорофилл — зелёный пигмент, окрашивающий хлоропласты растений в зелёный цвет. При его участии происходит фотосинтез. Основным источником энергии для жизнедеятельности является солнечный свет, в поглощении которого участвует хлорофилл - комплекс магния с макроциклическими лигандами. Хлорофиллы имеют порфириновое строение схожее с гемом.



Цвет листы фотосинтезирующих растений обусловлен высокой концентрацией хлорофилла. Хлорофилл присутствует во всех фотосинтезирующих организмах — высших растениях, водорослях, синезелёных водорослях (цианобактериях), фотоавтотрофных простейших (протистах) и бактериях. В процессе

фотосинтеза молекула хлорофилла претерпевает изменения, поглощая световую энергию, которая затем используется в фотохимической реакции взаимодействия углекислого газа и воды с образованием органических веществ (как правило, углеводов).



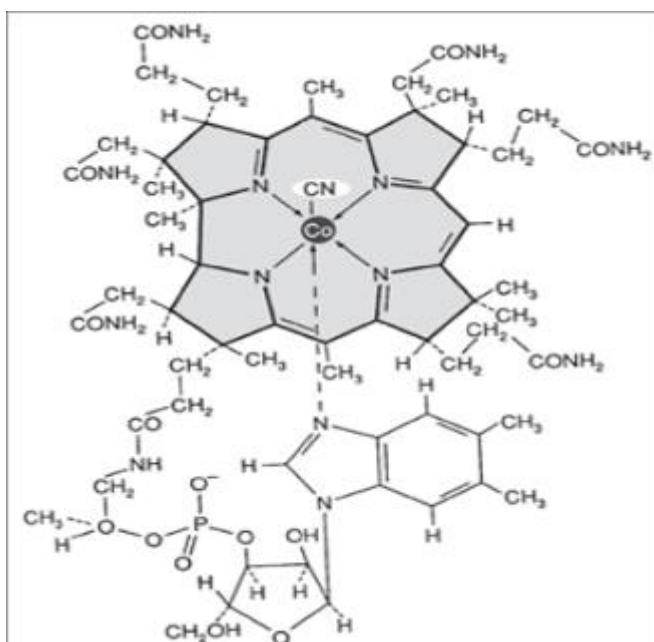
Эта реакция является важнейшим биологическим процессом на Земле.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Витамин В₁₂

Семейство витаминов В₁₂ (кобаламинов) является комплексным соединением, которое включает порфириновые производные кобальта, в которых ион-комплексобразователь Co^{2+} связан с пятью атомами азота хелатного лиганда и одним монодентатным лигандом-цианогруппой CN^- , анионом OH^- группы. Терапевтическое действие кобаламинов практически не зависит от



природы монодентатного лиганда, т.к. в организме человека все они быстро превращаются в цианокобаламин. В отличие от многих металлоферментов витамины семейства В₁₂ обладают широким спектром биологического действия. Они участвуют в катаболизме жиров и белков, синтезе метионина и процессах кроветворения. Недостаток витамина В₁₂ приводит к развитию анемии и



дегенерации нервных тканей. Подвижность монодентатного лиганда при атоме кобальта и относительно большая цианокобаламина по сравнению с другими витаминами V_{12} позволяет использовать оксикобаламин в качестве эффективного антидота при острых отравлениях цианидами. Своевременная инъекция нескольких граммов оксикобаламина способствует связыванию токсичных ионов CN^- по схеме: оксикобаламин + CN^- = цианокобаламин + OH^- с последующего выведения цианокобаламина из организма.

Недостаток в организме витамина V_{12} приводит к развитию V_{12} -дефицитной анемии. При дефиците витамина V_{12} на фоне анемической клинической картины или без неё могут возникать неврологические расстройства, в том числе демиелинизация и необратимая гибель нервных клеток. Симптомами такой патологии являются онемение или покалывание конечностей и атаксия.

Дефицит витамина V_{12} оказывает влияние на появление клинических депрессий у пожилых пациентов. Обычно дефицит витамина V_{12} лечат внутримышечными инъекциями препарата цианокобаламина. В последнее время была доказана достаточная эффективность пероральной компенсации дефицита пищевыми добавками в достаточной дозе. Суточный расход витамина V_{12} организмом человека оценивается примерно в 2—5 мкг. Цианокобаламин для лечебных целей выпускается промышленностью в виде растворов для парентерального введения, для целей профилактики его дефицита включается в состав ряда поливитаминных препаратов.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Комплексные соединения в организме

Роль комплексных соединений в жизнедеятельности живых организмов огромна. Организм представляет систему, состоящую из множества комплексообразователей и лигандов, с определенным соотношением между ними. Нарушение баланса компонентов (металло-лигандного гомеостаза) приводит к развитию патологических состояний. В процессах обмена веществ фундаментальную роль играет биокатализ, в котором принимают участие металлоферменты. Ферменты, которые содержат в своем составе ионы

металла или которые ими активируются, называют *металлоферментами*. Это достаточно распространенная группа биологических катализаторов, в которых ионы металлов Fe, Co, Mn, Zn, Mg, Cu могут выполнять роль как *активатора*, так и *кофактора*.

Всего известно около 700 ферментов, четвертую часть которых составляют металлоферменты. В их состав входят в основном ионы переходных металлов (железо входит в состав 70 ферментов, медь – 30, марганец – 12). Ферменты – уникальные катализаторы, обладающие непревзойденной эффективностью действия и высокой селективностью. Активация ферментов металлами осуществляется разными способами, поскольку ионы металлов могут:

- входить в состав активного центра;
- облегчать связывание субстрата с активным центром, образуя промежуточный мостик;
- сообщаться с субстратом, образуя металло-субстратный комплекс, на который действует фермент.

Ферменты, синтезируемые на период выполнения определенной функции, в которой ион металла выполняет роль активатора и может быть заменен ионом другого металла без потери физиологической активности, относят к неспецифичным ферментам.

Биокаталитические реакции, которые происходят в организме при участии металлоферментов, делят на *окислительно-восстановительные и гидролитические*. В роли кофакторов *окислительно-восстановительных реакций* выступают ионы переходных металлов. Основным окислителем в биологических процессах является молекулярный кислород атмосферы или воды. Главные продукты окисления – вода и углекислый газ. Окисление-восстановление может осуществляться в организме не только путем передачи электронов, но и путем передачи атомов (O, H и др.) и ионов (например, гидрид-ион). Особенно быстро протекают реакции передачи одного электрона с участием только двух частиц – одноэлектронных окислителей и восстановителей соответственно. Известна большая группа металлоферментов – дегидрогеназ (с цинком в активном центре), катализирующая реакции отщепления гидрид-ионов от различных субстратов, например, алкогольдегидрогеназы отщепляют гидрид-ионы от спиртов, превращая их в альдегиды. Реакции окисления альдегидов до карбоновых кислот катализируют альдегидоксидазы, содержащие молибден.

В гидролитических реакциях не происходит переноса электронов, а лишь разрушаются и образуются химические связи в различных субстратах. Например, цинк-карбоангидраза катализирует процесс превращения диоксида углерода в гидрокарбонат-ион. Гидролиз пептидной связи N- и C- концевых участков происходит под действием аминопептидазы с магнием, цинком или марганцем в активном центре и карбоксипептидазы с цинком в активном центре. Неспецифический гидролиз полипептидной связи на любом участке катализируется кальций-содержащей протеазой. Примеры металлоферментов и катализируемых ими реакций приведены в таблице 1.6.7.1.

Таблица 1.6.7.1. Металлоферменты

Фермент	Катализируемая реакция	Металл
Карбоксипептидаза	Гидролиз пептидов	Zn
Щелочная фосфатаза	Гидролиз эфиров фосфорной кислоты	Zn
Карбоангидраза	Гидратация	Zn
Алькогольдегидрогеназа	Дегидрирование (НАД)	Zn
Альдолаза	Присоединение по карбонильной группе	Zn
Гликольдегидраза	Перегруппировка	Co
Карбокситрансфосфорилаза	Перенос фосфатной группы	Co
Фенолоксидаза	Окисление (оксидаза со смешанными функциями)	Cu(Fe)
Цитохромооксидаза	Окисление (последнее звено в цепочке из цитохромов, через которую происходит перенос электронов)	Cu, Fe
Оксидаза пировиноградной кислоты	Окисление	Mn
Цитохром с	Перенос электрона	Fe
Ферредоксин	То же	Fe
ксантиноксидаза	Окисление	Fe, Mo



Комплексные соединения биолигандов с биоактивными металлами как лекарственные препараты

Известно, что биоактивные металлы необходимы для нормальной жизнедеятельности организма. Однако, непосредственное введение в организм катионов биометаллов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+}) в форме их неорганических солей (например, хлоридов или сульфатов) оказывает токсическое действие, поскольку при попадании в желудочно-кишечный тракт или другие жидкие среды организма эти ионы превращаются либо в нерастворимые соединения (фосфаты, карбонаты, оксалаты), либо в прочные комплексы с защитными белками. Кроме того, свободные катионы биометаллов вызывают денатурацию ферментов и других белковых соединений, что приводит к нарушениям метаболических процессов, функций внутренних органов, поражению слизистых оболочек. В связи с этим возникла необходимость синтеза комплексных соединений биометаллов с биологически активными лигандами, которые более активны по сравнению с их неорганическими солями. В медицинскую практику внедрены комплексные соединения биометаллов с биологически активными лигандами, которые применяются в качестве лекарственных препаратов.

В настоящее время широко применяется лекарственный препарат *Цисплатин*, представляющий собой комплексное соединение платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Цисплатин обладает выраженными цитотоксическими, бактерицидными и мутагенными свойствами. В основе биологических свойств лежит способность соединения проникать в ядро клетки с образованием устойчивого комплекса с ДНК, что препятствует репликации ДНК, т.е. ингибируется синтез ДНК и деление клетки прекращается. Этот комплекс платины в настоящее время широко применяется в медицине как

противораковое средство. Противораковая активность цисплатина была обнаружена английским ученым Б. Розенбергом.

Учеными Узбекистана синтезированы комплексные соединения витаминов, аминокислот, амидов кислот и многих других биологически активных лигандов с биогенными элементами, которые широко применяются в качестве лекарственных препаратов. К таким препаратам относятся следующие:

Препарат Кобавит – комплексное соединение витамина U с кобальтом Co^{3+} . Кобавит обладает выраженной гепатопротекторной, антианемической и противоязвенной активностью. В качестве гепатопротектора Кобавит применяется при острых, затяжных и хронических формах гепатитов, при циррозе печени и др. Применение Кобавита при острых формах вирусных гепатитов предупреждает развитие хронических форм заболевания, а при хронических формах – предупреждает дальнейшее прогрессирование патологического процесса, в том числе и развитие цирроза печени. Кобавит оказывает высокий антианемический эффект при лечении анемий различной этиологии и различной степени тяжести.

Препарат Купир – комплексное соединение пиридоксина с медью Cu^{2+} . Купир влияет на интенсивность обменных процессов, обладает антитоксическими свойствами, повышает выработку меланина. Применяется при лечении витилиго.

Препарат Кобальт 30 – комплексное соединение метионина с кобальтом Co^{3+} . Оказывает воздействие ионизирующей радиации с сопровождающими его нарушениями гемопоэза (процесса кроветворения) и лейкопенией. Под влиянием препарата Кобальт-30 увеличивается содержание палочкоядерных лейкоцитов. Кобальт 30 легко переносится больными и не оказывает побочного действия. Препарат используется в клинике для лечения состояния лейкопений.

Препарат Ферамид – комплексное соединение железа Fe^{2+} с никотинамидом. Ферамид восстанавливает недостаток железа в организме, стимулирует эритропоэз. Способствует ликвидации лабораторных и клинических признаков анемии. Ферамид широко применяется при лечении постгеморрагической анемии, железодефицитной анемии различного происхождения.

Препарат Коамид – комплексное соединение кобальта Co^{2+} с никотиномидом. Коамид является стимулятором кроветворения, способствует усвоению организмом железа и стимулирует процессы его преобразования (образование белковых комплексов, синтез гемоглобина), нормализует эритропоэтическую активность и ликвидирует анемию. Применяется при лечении гипохромных и гипопластических анемий (при железодефицитных анемиях одновременно с препаратами железа).

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Применение комплексных соединений в методах количественного анализа

Широкое применение методы комплексонометрии получили после открытия органических веществ, относящихся к классу аминокарбоновых кислот, которые оказались прекрасными комплексообразователями. Эти соединения были названы комплексонами, а методы объёмного анализа, основанные на их применении, - комплексонометрией. К наиболее известным комплексонам относятся: - нитрилотриуксусная кислота (комплексон I), этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон II), двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, комплексом III, трилон Б).

На практике обычно применяют хорошо растворимую в воде двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б). Анион этой соли образует особо прочные пятичленные кольца с ионами металлов и может действовать как четырёх-, пяти- и шестидентатный лиганд. В настоящее время разработаны комплексонометрические методы определения более 80 химических элементов. Широкое распространение получила комплексонометрия в медико-биологических исследованиях. Этот метод необходим для определения в живых организмах кальция, магния и многих микроэлементов. Комплексонометрия применяется в анализе лекарственного сырья, питьевых, минеральных и сточных вод. В биологии и медицине



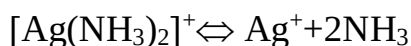
комплексоны используются не только в аналитических целях, но и в качестве стабилизаторов при хранении крови, так как комплексоны связывают ионы металлов, катализирующих реакции окисления.

1.6.8. Равновесие в растворах комплексных соединений

В водных растворах комплексные соединения диссоциируют. Первичная диссоциация протекает полностью по типу диссоциации сильных электролитов:



Диссоциация внутренней координационной сферы характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами, которое подчиняется закону действия масс и характеризуется константой равновесия, называемой константой неустойчивости комплексного иона:



$$K_{\text{неуст}} = \frac{c(\text{Ag}) \cdot c^2(\text{NH}_3)}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2])} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

$K_{\text{неуст}}$ служит мерой устойчивости комплекса. Чем устойчивее комплекс, тем меньше значение его константы неустойчивости. В настоящее время часто используют для оценки устойчивости комплексов константу устойчивости, величину, обратную $K_{\text{неуст}}$:

$$\beta = \frac{1}{K_{\text{неуст}}}$$

Логарифм этой величины весьма удобен для сравнения устойчивости ряда комплексных соединений, так как представляет целые числа:

$$\lg \beta = \frac{1}{K_{\text{неуст}}}$$

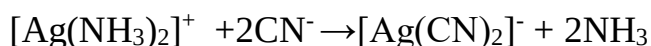
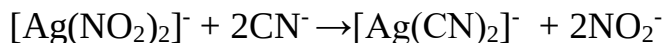
Значения $K_{\text{неуст}}$, β , $\lg \beta$ приводятся в справочниках. Пользуясь значением $K_{\text{неуст}}$ координационных соединений, можно предсказать направление реакций, протекающих с образованием и разрушением комплексных соединений. Реакция направляется всегда в сторону образования соединений с наименьшим значением $K_{\text{неуст}}$.

Например: $K_{\text{неуст.}} [\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- = 1,5 \cdot 10^{-3}$

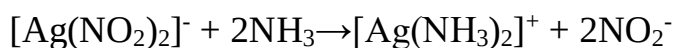
$K_{\text{неуст.}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6,8 \cdot 10^{-8}$

$K_{\text{неуст.}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1 \cdot 10^{-21}$

Поскольку $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ имеет наименьшую $K_{\text{неуст.}}$, первые два комплекса взаимодействуют с KCN с образованием цианидного соединения по уравнению:



Также может иметь место реакция:



С аммиаком это соединение не взаимодействует, так как $K_{\text{неуст.}} [\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$ меньше, чем $K_{\text{неуст.}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Ситуационные задачи

1. Известно, что координационные соединения платины, содержащие в качестве лигандов Cl^- и NH_3^0 обладают противоопухолевой активностью, причем, соединения, являющиеся неэлектролитами. Какие из нижеперечисленных соединений должны обладать противоопухолевой активностью?

1) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{Cl}_4)]$; 2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$; 3) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$.

2. Напишите выражения константы неустойчивости для координационных соединений кобальта, многие из которых используются в медицине в качестве модельных соединений:

1) $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$; 2) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; 3) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$;

3. Из раствора комплексного соединения $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор в виде хлорида серебра, из раствора соли $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ - только часть входящего в её состав хлора. Напишите координационные формулы солей, определите координационное число платины в каждой из них.

4. Укажите центральный атом, его степень окисления, лиганды, координационное число и заряд комплексного иона следующего соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{OH})_2]$

Тестовые вопросы

1. Укажите заряд комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$

А. +1; Б. -1; В. +2; Г. -2

2. Укажите анионный комплекс

А. $[\text{Zn}^{+2}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}^-]$ Б. б) $[\text{Al}^{+3}(\text{NO}_3^-)_5]$

В. $[\text{Pb}^{+4}(\text{OH})_6]$ Г. $[\text{Cr}^{+3}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$

3. Укажите заряд комплексного иона $[\text{HgI}_4]$

А. +2 Б. +3 В. -2 Г. -3

4. Лиганды - это:

А. доноры электронной пары

Б. акцепторы электронной пары

В. кислоты

Г. амфолиты

5. Укажите координационное число центрального атома в комплексном соединении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

А. 2; Б. 3; В. 4; Г. 5

6. Назовите комплексное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

А. дихлорплатинат

Б. дихлордиаминоплатинат(II)

В. диаминохлорплатинат (II)

Г. дихлорплатинат(II)

7. Чему равен заряд комплексообразователя и координационное число в комплексном соединении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$?

А. +2,4; Б. +2,6; В. +4,4; Г. +6,6

8. К какому типу относятся данные комплексные соединения

соответственно $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

А. ацидокомплекс, аммиачный комплекс, аквокомплекс

Б. ацидокомплекс, аквокомплекс, аммиачный комплекс

В. аммиачный комплекс, ацидокомплекс, аквокомплекс

Г. аммиачный комплекс, аквокомплекс, ацидокомплекс

9. Укажите комплексообразователь, его степень окисления, лиганды, координационное число центрального атома в соединении: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

А. Pt, +4, Cl^- , 4

Б. Cl, +4, K^+ , 2

В. Pt, +2, Cl^- , (NH_3) 4

Г. Cl, +2, K^+ , 4

10. Какова химическая связь в комплексном соединении между центральным атомом и лигандами?

А. ионная

Б. донорно-акцепторная

В. ковалентная полярная

Г. ковалентная неполярная

2

Раздел 2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 2.1. Основы аналитической химии

Аналитическая химия - наука о принципах и методах определения химического состава вещества и его структуры. Различают *качественный* и *количественный* анализы. *Задача качественного анализа* - обнаружение отдельных компонентов (элементов, ионов, соединений) анализируемого образца и идентификация соединений. *Задача количественного анализа* - определение количеств (концентрации или массы) компонентов. Как правило, сначала устанавливают качественный состав вещества, а затем устанавливают количественный состав вещества.

2.1.1. Основы качественного анализа

Качественный анализ — один из основных разделов аналитической химии. Основной задачей качественного анализа является обнаружение отдельных элементов или ионов, входящих в состав вещества.

Качественный анализ имеет огромное значение в медицинской практике для анализа биологических объектов, а также лекарственных препаратов.

В качественном анализе для определения качественного состава вещества применяют различные методы: химические, физические и физико-химические. Эти методы постоянно развиваются и совершенствуются.

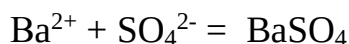
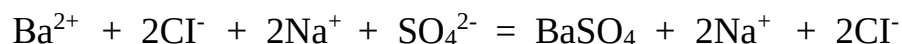
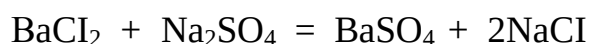
- *Химические методы* основаны на использовании химических реакций, характерных для определяемого элемента или его соединения с различными веществами, которые в этом случае называются реактивами (реагентами) на определяемый элемент или соединение, а протекающие химические реакции — аналитическими реакциями. При этом в качестве реагентов применяют вещества, при взаимодействии которых с анализируемым веществом происходит какое-либо легко наблюдаемое изменение: образуется осадок, выделяется газ, изменяется окраска раствора, появляется характерный запах.

- *Физические* методы анализа основаны на измерении какого-либо параметра системы, являющегося функцией состава.
- *Физико-химические* методы качественного анализа основаны на наблюдении, какого – либо физического свойства, характерного для определяемого элемента или его соединения, например спектров излучения или поглощения (спектральный анализ), формы и цвета кристаллов (кристаллохимический анализ), характера свечения, вызываемого действием ультрафиолетовых лучей (люминесцентный анализ), температуры плавления (термический анализ), способности адсорбироваться на различного рода поглотителях (хроматографический адсорбционный анализ) и т.п. В данном учебнике рассматриваются в основном химические методы анализа.

Качественный анализ исследуемого вещества можно проводить "мокрым" или "сухим" путем. В большинстве случаев анализ проводится "мокрым" путем, т.е. анализ водных растворов электролитов, где последние находятся в диссоциированном состоянии в виде ионов. В исследуемый раствор



добавляют соответствующий реактив. Уравнение реакции записывается в полном молекулярном, полном ионном и сокращенном ионном виде:



Во втором случае анализу подвергают сухие вещества. При этом определение состава вещества обычно основано на способности его окрашивать в характерный цвет бесцветное пламя горелки или давать окрашенные "перлы" при сплавлении с бурой или однозамещенным фосфатом натрия в ушке платиновой проволоки и т.п.

Качественный анализ «мокрым» путем (в растворах) в зависимости от массы анализируемого вещества или объема его раствора осуществляют макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометодами.

- *макрохимический анализ* (макроанализ), т. е. анализ сравнительно больших количеств вещества или операции с довольно большими объемами раствора. В макроанализе оперируют с 1—2 г вещества и значительно большими количествами и только в отдельных случаях для анализа требуются доли грамма (но не менее 0,1 г). Объемы растворов в макроанализе обычно составляют около 10—25 мл, реже 250—500 мл;
- *полумикрохимический анализ* - промежуточный метод между макро- и микроанализом (полумикроанализ), при применении которого для исследования берут сотые доли вещества;
- *микрохимический анализ*. В микроанализе оперируют с миллиграммами вещества и с 0,5—5 мл раствора. Для выполнения отдельных качественных реакций требуется 0,001—0,03 мл раствора;
- *ультрамикрохимический анализ*. Методом ультрамикроанализа исследуют тысячные и значительно меньшие доли миллиграмма вещества и оперируют с объемами растворов, не превышающими 0,05 мл. Однако концентрации определяемых растворенных веществ в ультрамикроанализе приблизительно те же, что и в макроанализе. Во многих случаях объемы исследуемых растворов могут быть меньше 0,001 мл.

2.1.1.1. Аналитические реакции

При анализе неорганических катионов чаще всего применяют реакции, происходящие в водных растворах между определяемыми ионами и реагентом. При этом по технике выполнения различают реакции в пробирке, капельные и микрокристаллоскопические реакции.

При проведении *реакций в пробирке* туда вносят по несколько капель реагирующих веществ и наблюдают внешний эффект реакции. При необходимости смесь перемешивают легким потряхиванием пробирки или стеклянной палочкой.

Капельные реакции чаще всего выполняют на полоске фильтровальной бумаги, нанося на нее пипеткой в определенной последовательности по каплям исследуемый раствор и реагент. Результат реакции наблюдают на бумаге в виде окрашенного пятна или концентрических окружностей.

Микрокристаллоскопические реакции проводят на предметном стекле и о присутствии исследуемого иона судят по форме образующихся кристаллов, рассматриваемых под микроскопом.

Проводя аналитическую реакцию, необходимо создавать определенные условия для её протекания, так как иначе результат реакции может оказаться недостоверным. Одним из важнейших условий выполнения реакций является надлежащая *кислотность среды*, которая должна быть создана в случае надобности. Контроль за кислотностью среды при проведении аналитических реакций осуществляют с помощью универсальной индикаторной бумаги, окраска которой в соответствии со специальной шкалой указывает на значение pH реакционной смеси. Возможно применение растворов кислотно-основных индикаторов.

Другим важным условием является *температура раствора* – одни реакции выполняются при комнатной температуре или даже при охлаждении раствора, другие – только при нагревании, которое проводят на водяной бане.

Каждая аналитическая реакция характеризуется чувствительностью, или пределом обнаружения. *Чувствительностью называют такое наименьшее содержание определяемого иона, при котором можно его обнаружить действием данной реакции с достаточной достоверностью (вероятностью, равной или стремящейся к единице).* Аналитическая реакция тем чувствительней, чем меньшее количество вещества она позволяет обнаружить, то есть чем меньше её предел обнаружения.

Методы качественного анализа подразделяют на:

- анализ катионов;
- анализ анионов;
- анализ сложных смесей.

Методы качественного анализа базируются на ионных реакциях. В ходе реакций для обнаружения элементов или ионов используют вещества, которые называются *реактивами* или *реагентами* обнаружения. Реагенты подразделяются на специфические (характерные), селективные (избирательные) и групповые.

- *Специфическими называются* реагенты, которые позволяет обнаруживать ионы в присутствии других ионов. Например, специфическим реактивом на ион аммония является щелочь, при действии которой на аммонийные соли выделяется аммиак, определяемый по запаху и посинению лакмусовой бумаги:



Этой реакцией ионы аммония могут быть обнаружены в присутствии других ионов.

- *Селективные* реагенты позволяют обнаруживать несколько веществ или ионов. Например, реактив $K_4[Fe(CN)_6]$ образует окрашенные соединения с ионами Fe^{3+} и Cu^{2+} .
- *Групповыми* называются реагенты, которые обнаруживают ионы определенной аналитической группы. Например, если к раствору, содержащему ионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} добавить раствор HCl , то эти ионы выпадут в осадок ($AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2) и их можно отделить от других ионов. Групповые реагенты используются для полного отделения одной аналитической группы от других групп, а также для отделения групп веществ, мешающих проведению анализа. С помощью групповых реактивов осуществляется систематический ход анализа, т.е. проводят разделение и обнаружение ионов в определенном порядке.

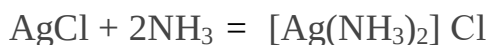
2.1.1.2. Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям

Не все химические реакции пригодны для качественного анализа. Аналитическими реакциями являются только те реакции, которые сопровождаются каким-нибудь внешним эффектом, позволяющим установить, наличие того или иного иона в исследуемом растворе:

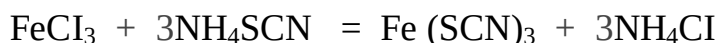
- образуется осадок: ионы Ag^+ и Cl^- осаждаются в виде малорастворимого хлорида серебра:



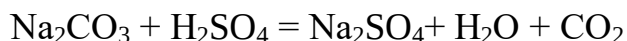
- растворяется осадок: малорастворимый хлорид серебра при действии аммиака растворяется вследствие образования диаминного комплекса серебра:



- изменяется окраска анализируемого раствора: ион железа (III) с роданид ионами образует соединение кроваво - красного цвета:



- выделяется газообразное вещество: при действии кислот на карбонат ионы выделяется углекислый газ:



Такие реакции и применяемые при этом реактивы называются *характерными* для данного иона.

Реакции, применяемые в качественном анализе должны отвечать следующим требованиям:

- реакции должны протекать быстро;

- реакции должны быть практически необратимы;
- реакции должны сопровождаться внешним эффектом;
- реакция должна отличаться высокой чувствительностью и по возможности специфичностью.

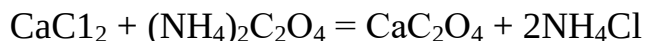
2.1.1.3. Дробный и систематический анализ

В качественном анализе выделяют две методики проведения полного анализа вещества: дробный анализ и систематический анализ.

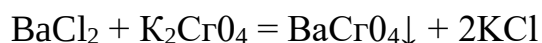
Дробным анализом называют обнаружение ионов с помощью специфических реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, производимое в любой последовательности. Дробный анализ применяют в тех случаях, когда состав исследуемого материала достаточно хорошо известен и требуется только проверить отсутствие некоторых примесей. Для обнаружения соответствующих ионов дробным методом необходимо применять специфические реактивы и высокоселективные реакции, позволяющие обнаружить исследуемый ион в присутствии посторонних ионов. В этом случае не имеет значения порядок обнаружения отдельных компонентов смеси. Как было уже указано, специфических реакций известно немного. Поэтому в дробном методе анализа качественные характерные реакции проводят после предварительной маскировки или удаления мешающих ионов перечисленными выше методами. Обнаружение ионов дробным методом производится в два этапа. Вначале устраняют влияние мешающих ионов с помощью соответствующих реактивов или их смесей, а затем прибавляют реактив, дающий окраску или осадок с исследуемым ионом. Если же используемые реакции не специфичны, а мешающее действие посторонних ионов устранить не удастся, то проведение дробного анализа невозможно. В этом случае применяют систематический ход анализа.

Систематический метод анализа основан на том, что сначала с помощью групповых реагентов разделяют смесь ионов на группы и подгруппы, а затем уже в пределах этих групп и подгрупп обнаруживают каждый ион характерными реакциями. В систематическом ходе анализа катионы разделяют на аналитические группы путем последовательного применения групповых реактивов. Реакции, при помощи которых из смеси ионов может быть выделена группа их, называются *групповыми* реакциями, а реактивы, вызывающие такие реакции – *групповыми* реактивами. Например,

групповым реактивом на группу ионов: Ag, Pb, Hg, Си является сероводород, образующий со всеми ионами этой группы осадки сульфидов, не растворимые в разбавленных кислотах. Если в пределах одной группы ионы мешают открытию друг друга, то их отделяют с помощью соответствующих реакций и затем открывают каждый вид ионов характерными реакциями. Допустим, что раствор нужно испытать на присутствие катиона Ca^{2+} , но в нем одновременно может содержаться и ион Ba^{2+} . Катион Ca^{2+} принято обнаруживать в виде оксалата:



Эта реакция достаточно чувствительна, но не специфична, так как оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ дает белый кристаллический осадок не только с Ca^{2+} , но также с Ba^{2+} и некоторыми другими ионами. Поэтому прежде чем обнаруживать катион Ca^{2+} , необходимо проверить, присутствует ли в растворе мешающий ион Ba^{2+} . Последний можно обнаружить в отдельной порции раствора, действуя хроматом калия, с которым Ba^{2+} дает характерный желтый осадок:



Присутствие иона Ca^{2+} не мешает обнаружению иона Ba^{2+} этой реакцией, так как хромат кальция CaCrO_4 хорошо растворим в воде (выпадает в осадок только из очень концентрированных растворов солей кальция). Дальнейший ход анализа зависит от результата проведенного испытания. Если окажется, что ион Ba^{2+} отсутствует, то в другой порции раствора можно обнаруживать катион Ca^{2+} , действуя оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Если же катион Ba^{2+} присутствует, то прежде чем обнаруживать Ca^{2+} , следует полностью удалить из раствора ионы Ba^{2+} . Для этого на весь раствор действуют избытком хромата калия K_2CrO_4 (или дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), убеждаются, что ионы Ba^{2+} полностью осаждены в виде хромата бария BaCrO_4 и, отделив осадок, беспрепятственно обнаруживают катионы Ca^{2+} . Следовательно, в систематическом ходе анализа применяют не только реакции обнаружения отдельных ионов, но также и реакции отделения их друг от друга.

Разделение ионов чаще всего основывается на различной растворимости аналогичных солей (например, BaCrO_4 и CaCrO_4). Иногда в этих целях используют и различную летучесть соединений. Так, отделение катиона NH_4^+ от ионов Na^+ , K^+ и Mg^{2+} осуществляют выпариванием раствора и прокаливанием сухого остатка. При этом непрочные соли аммония разлагаются, улетучиваются, и соединения Na^+ , K^+ и Mg^{2+} освобождаются от мешающих примесей этих солей, отделяя один ион от другого, нужно внимательно следить за полнотой этого разделения, без которой результаты

анализа будут ошибочными. Например, при неполном удалении иона NH_4^+ можно в дальнейшем „переоткрыть” K^+ и Na^+ , так как с реактивами на эти катионы взаимодействуют и соли аммония. Полноту удаления мешающего иона проверяют в каждом случае специальной пробой. Систематический анализ не следует противопоставлять дробному: эти методы взаимно дополняют друг друга. Каждый из них имеет свою область применения.

2.1.1.4 Деление ионов на аналитические группы

При систематическом ходе анализа катионы выделяют из сложной смеси не поодиночке, а целыми группами, пользуясь их одинаковым отношением к действию некоторых реагентов,

Групповой реагент, в общем случае, должен удовлетворять следующим требованиям:

- групповой реагент должен осаждать отделяемые ионы практически полностью, то есть их концентрация в растворе после осаждения не должна превышать 10^{-6} моль/л;
- полученный после действия группового реагента осадок должен легко переводиться в раствор (растворяться в кислотах, растворах комплексообразующих лигандов и т. д.);
- избыток группового реагента не должен мешать определению ионов, оставшихся в растворе.

Дальнейшее разделение и обнаружение ионов проводят внутри групп.

Применяя различные групповые реагенты катионы классифицируют по *аналитическим группам*. Наиболее распространенными являются *сероводородная сульфидная*) и *кислотно-основная* классификации катионов, которым соответствуют *сероводородный (сульфидный)* и *кислотно-основной* методы качественного

химического анализа. Сероводородный метод анализа в настоящее время применяется редко, так как он требует получения и применения токсичного сероводорода. В связи с этим на первый план выходит кислотно-основная



классификация, хотя она менее детально проработана и менее совершенна, чем сероводородная.

По сероводородной классификации все катионы делят на пять аналитических групп таблица 2.1.1.4.1.

Таблица 2.1.1.4.1. Разделение катионов на аналитические группы по сероводородной классификации

Группа	Представители		Групповой реактив
I	Na ⁺ ,	K ⁺ , NH ₄ ⁺	Нет
II	Ba ²⁺ ,	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	(NH ₄) ₂ CO ₃ (в аммиачном растворе)
III			
	Fe ²⁺ ,	Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ ,	(NH ₄) ₂ S (в аммиачном растворе)
IV	Cr ³⁺ ,	Zn ²⁺	
	Hg ²⁺	Cu ²⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺	H ₂ S
V	Ag ⁺ ,	Pb ²⁺ , Hg ⁺	HCl

Разделение начинают с выделения пятой аналитической группы действием хлороводородной кислоты (групповой реагент на пятую аналитическую группу), в результате чего образуется нерастворимый в кислотах осадок хлоридов серебра, свинца и ртути(I).

Групповым реагентом на четвертую аналитическую группу является сероводород, который пропускают через подкисленный (pH = 0,5) раствор, содержащий катионы I-IV аналитических групп. При этом в осадок выпадают сульфиды меди, кадмия, висмута, ртути(II), сурьмы(III,V) и мышьяка(III,V), которые не растворяются в минеральных кислотах, но хорошо растворимы в HNO₃ (кроме HgS, который растворяют в «царской водке» – смесь конц. HCl и HNO₃).

Катионы третьей аналитической группы выделяют из раствора действием сульфида аммония (групповой реагент на третью аналитическую группу) в присутствии аммонийной буферной смеси (pH = 9). При этом образуются малорастворимые гидроксиды алюминия и хрома, а также сульфиды железа(III,II), кобальта, никеля, марганца и цинка, растворимые в разбавленных минеральных кислотах, например, в HCl (за исключением CoS и NiS, для растворения которых необходимо добавление окислителя, например, H₂O₂).

На оставшиеся в растворе катионы первой и второй группы действуют раствором карбоната аммония (групповой реагент на вторую аналитическую группу) при pH = 9, в результате чего в осадок выпадают карбонаты катионов второй аналитической группы – бария, стронция и кальция, хорошо растворимые в кислотах, в том числе и уксусной.

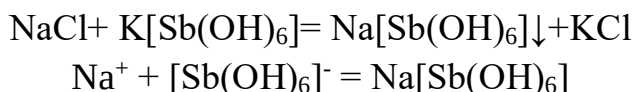
После отделения карбонатов второй группы в растворе остаются катионы аммония, натрия, калия и магния, относящиеся к первой аналитической группе и не имеющие группового реагента.

2.1.1.5. Изучение частных качественных реакций катионов биогенных элементов

Реакции ионов натрия – Na⁺

Реактив гексагидроксостибат (V) калия – K[Sb(OH)₆]

Гексагидроксостибат (V) калия – K[Sb(OH)₆] в нейтральной или слабощелочной среде образует с солями натрия белый кристаллический осадок – Na[Sb(OH)₆]:

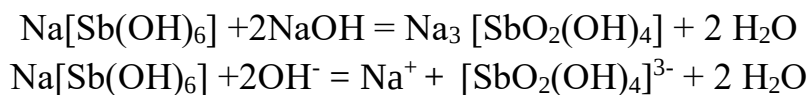


Образование осадка ускоряется охлаждением раствора, перемешиванием и трением стеклянной палочкой о стенки пробирки. Исследуемый раствор не должен быть кислым, так как в присутствии свободных кислот выпадает белый осадок метасурьмяной кислоты:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА-Na[Sb(OH)₆]

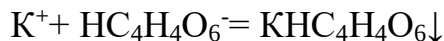
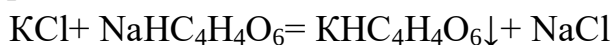
1. Осадок растворяется в воде при нагревании.
2. Осадок растворяется в растворах едких щелочей:



Реакции ионов калия – K^+

Реактив гидротартрат натрия – $NaHC_4H_4O_6$

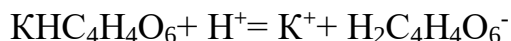
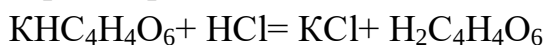
Гидротартрат натрия - $NaHC_4H_4O_6$ в нейтральной среде образует с солями калия белый мелкокристаллический осадок:



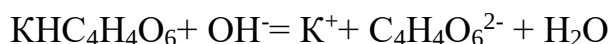
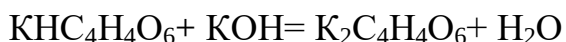
Образование осадка ускоряется охлаждением, перемешиванием и трением стеклянной палочкой о стенки пробирки.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – $KHC_4H_4O_6$

1. Осадок растворяется в воде при нагревании.
2. Осадок растворяется в растворах сильных кислот:

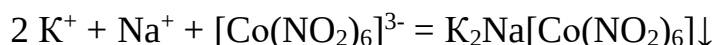
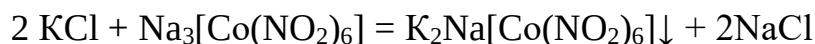


3. Осадок растворяется в растворах едких щелочей:



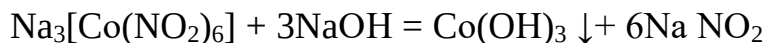
Реактив гексанитрокобальт (III) натрия – $Na_3[Co(NO_2)_6]$

Гексанитрокобальт (III) натрия – $Na_3[Co(NO_2)_6]$ в слабокислой и нейтральной среде образует с солями калия желтый кристаллический осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:



Образование осадка ускоряется при трении стеклянной палочкой о стенки пробирки и при стоянии.

Реакцию следует проводить в нейтральной или слабокислой среде, так как в сильноокислой среде реактив разлагается:

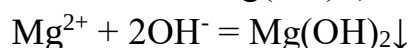
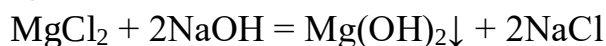


$Co(OH)_3$ – осадок темно-бурого цвета.

Реакции ионов магния – Mg^{2+}

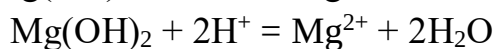
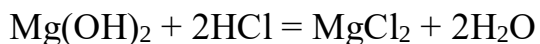
Реактив гидроксиды натрия, калия – $NaOH$, KOH

Едкие щелочи выделяют из раствора солей магния белый аморфный осадок гидроксида $Mg(OH)_2$:

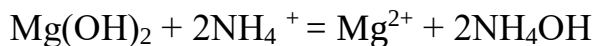
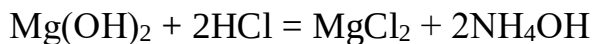


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – $\text{Mg}(\text{OH})_2$

1. Осадок растворяется в кислотах:



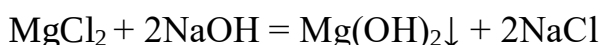
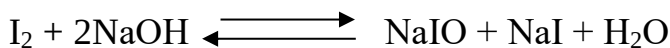
2. Осадок растворяется в солях аммония:



Реакция Петрашеня

Раствор иода (иодная вода) в присутствии щелочи дает с солями магния темно-бурый осадок.

В пробирку помещают 2-3 капли йодной воды, помешивают стеклянной палочкой, смоченной в растворе щелочи до обесцвечивания раствора йода. При прибавлении к полученной смеси капли раствора соли магния образуют темно-бурый осадок:

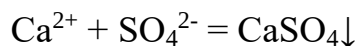
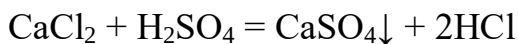


Реакция взаимодействия йода со щелочью обратима, введение в смесь ионов магния смещает равновесие справа налево вследствие образования осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$, при этом выделяется молекулярный йод, который адсорбируется на белом осадке $\text{Mg}(\text{OH})_2$, давая темно-бурую окраску. Реакцию нельзя проводить в избытке щелочи.

Реакции катионов кальция – Ca^{2+}

Реактив серная кислота – H_2SO_4

Серная кислота H_2SO_4 и растворимые ее соли образуют с солями кальция белый кристаллический осадок CaSO_4 :

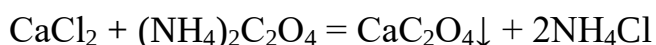


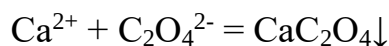
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – CaSO_4

1. Осадок растворяется в воде при нагревании.
2. Осадок не растворяется в кислотах и едких щелочах.

Реактив оксалат аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

Оксалат аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – образует с солями кальция мелко-кристаллический белый осадок CaC_2O_4 :

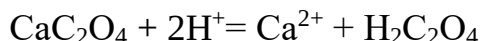
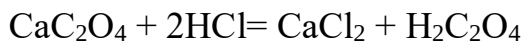




Нагревание способствует более быстрому осаждению осадка.

ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВА ОСАДКА- CaC_2O_4 .

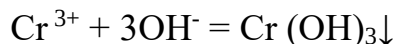
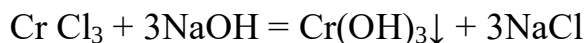
1. Осадок растворяется в минеральных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте в отличие от BaC_2O_4 и SrC_2O_4 :



Реакции ионов хрома – Cr^{3+}

Реактив - гидроксиды натрия и калия – NaOH и KOH

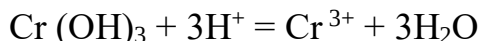
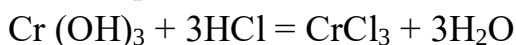
Едкие щелочи при осторожном прибавлении выделяют из растворов солей хрома III серо-зеленый осадок гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА- $\text{Cr}(\text{OH})_3$

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ обладает амфотерными свойствами.

1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:



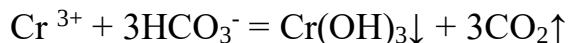
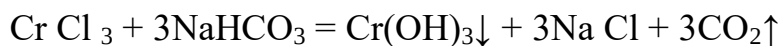
2. Осадок растворяется в избытке едких щелочей:



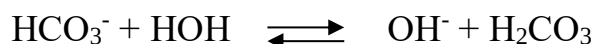
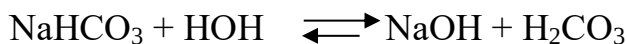
$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ изумрудно-зеленого цвета.

Реактив гидрокарбонат натрия – NaHCO_3

Гидрокарбонат натрия - NaHCO_3 выделяет из солей хрома зеленый осадок гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



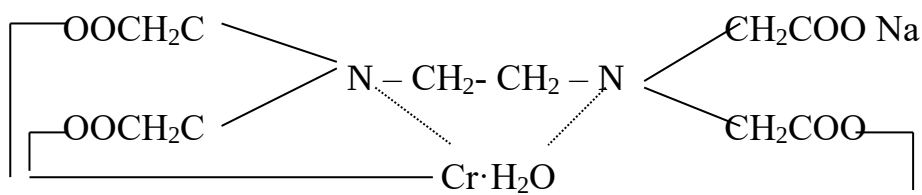
В водных растворах NaHCO_3 подвергается гидролизу:



Поэтому в водном растворе этой соли присутствуют ионы HCO_3^- , OH^- и CO_3^{2-} . Так как $\text{Cr}(\text{OH})_3$ менее растворим, чем $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$, то именно это соединение и выпадает в осадок.

Реактив комплексон III – $\text{Na}[\text{H}_2\text{Y}]$

В слабокислой среде комплексон III образуют с катионами хрома при нагревании комплексное соединение фиолетового цвета, очевидно, такого состава:

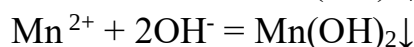
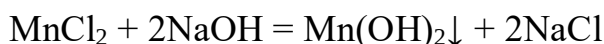


К раствору соли хрома следует добавить по 2-3 капли растворов CH_3COOH и CH_3COONa для создания необходимой среды и комплексон III. При нагревании через 2-3 минуты образуется характерная фиолетовая окраска раствора.

Реакции ионов марганца – Mn^{2+}

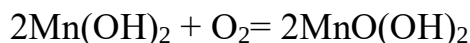
Реактив - гидроксиды натрия и калия – NaOH и KOH

Едкие щелочи из растворов солей марганца выделяют белый осадок гидроксида марганца: $\text{Mn}(\text{OH})_2$:

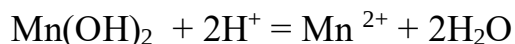
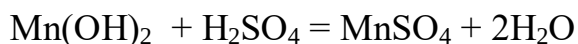


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – $\text{Mn}(\text{OH})_2$

1. На воздухе осадок легко окисляется переходя из белого в темно-бурый:

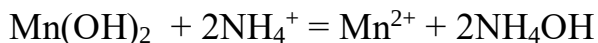
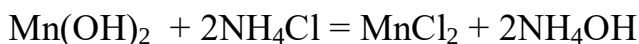


2. Осадок растворяется в кислотах:



3. Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

4. Осадок растворяется в солях аммония:

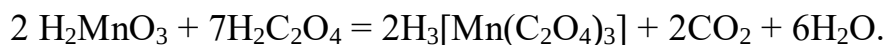


Реактив щавелевая кислота – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Щавелевая кислота – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с $\text{Mn}(\text{OH})_2$ образует комплексный ион $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ярко-розового цвета. Методика обнаружения состоит в следующем: к соли марганца добавить 2-3 капли щелочи KOH или NaOH , перемешивать содержимое в пробирке стеклянной палочкой до перехода белой окраски осадка в темно-бурую по реакции:



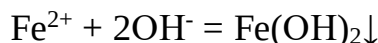
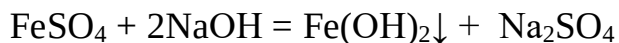
Затем прилить раствор щавелевой кислоты до растворения осадка, при этом раствор окрасится в ярко-розовый цвет:



Реакции ионов железа – Fe^{2+} .

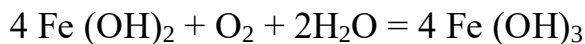
Реактив - гидроксиды натрия, калия – NaOH , KOH

Едкие щелочи при действии на растворы солей Fe^{2+} выделяют белый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который на воздухе быстро меняет свой цвет до темно-зеленого и красно-бурого:

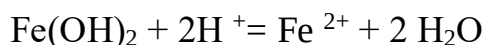
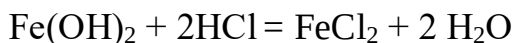


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – $\text{Fe}(\text{OH})_2$

1. На воздухе осадок легко окисляется, переходя в темно-бурый $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



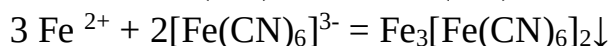
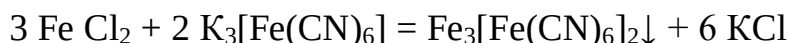
2. Осадок растворяется в минеральных кислотах и в уксусной кислоте:



3. Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

Реактив гексацианоферрат(III)калия – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

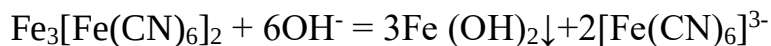
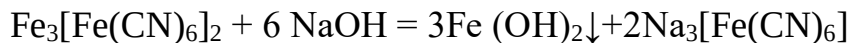
Гексацианоферрат(III) калия – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – образует с ионами Fe^{2+} в нейтральной или слабокислой среде темносиний осадок, так называемой «тунбулевой сини» / - $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВА ОСАДКА $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

1. Осадок не растворяется в кислотах.

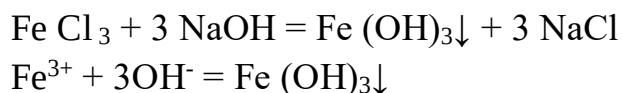
2. Осадок разлагается едкими щелочами:



Реакции ионов железа – Fe^{3+}

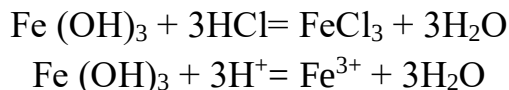
Реактив- гидроксиды натрия, калия – NaOH , KOH .

Едкие щелочи при действии на растворы солей Fe^{3+} дают красно-бурый осадок гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВА ОСАДКА Fe(OH)_3

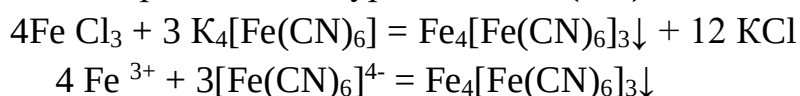
1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:



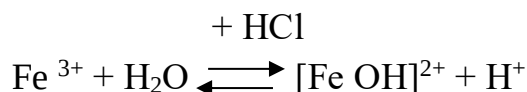
2. Осадок не растворяется в избытке едких щелочей:

Реактив гексацианоферрат (II) калия – $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$

Гексацианоферрат (II) калия – $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ – образует с ионами Fe^{3+} темно-синий осадок, «берлинской лазури» – $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$:

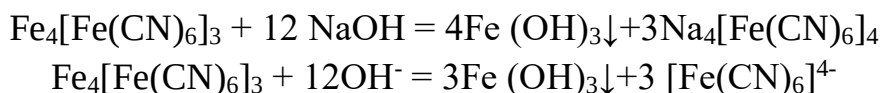


Реакцию следует проводить в умеренно кислом растворе для подавления гидролиза соли железа:



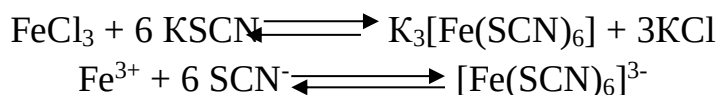
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВА ОСАДКА $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$

1. Осадок не растворяется в кислотах.
2. Осадок разлагается едкими щелочами:



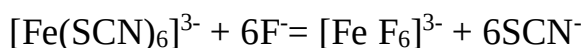
Реактив тиоцианат аммония или калия NH_4SCN , KSCN

Тиоцианаты калия и аммония NH_4SCN , KSCN – в избытке образуют с ионами Fe^{3+} комплекс $[\text{Fe(SCN)}_6]^{3-}$, окрашивающий раствор в кроваво-красный цвет:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВА $[\text{Fe(SCN)}_6]^{3-}$

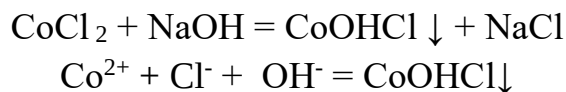
Щавелевая, винная, фосфорная кислоты, а также фториды обесцвечивают раствор вследствие образования более устойчивых комплексных соединений железа:



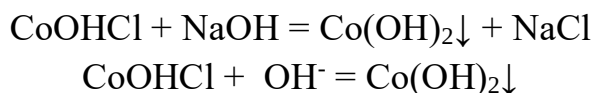
Реакции ионов кобальта Co^{2+}

Реактив - гидроксиды натрия, калия – NaOH, KOH

Едкие щелочи при осторожном добавлении выделяют из растворов солей Co^{2+} синий осадок основной соли CoOHCl :



При дальнейшем добавлении щелочи основная соль переходит в гидроксид кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$ – розового цвета:

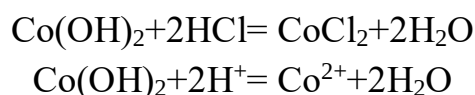


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВА ОСАДКА $\text{Co}(\text{OH})_2$

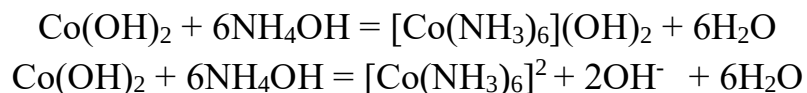
1. На воздухе осадок постепенно буреет вследствие частичного окисления его кислородом воздуха до гидроксида кобальта /III/ :



2. Осадок растворяется в кислотах:



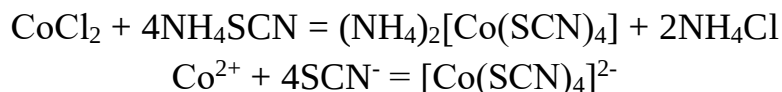
3. Осадок растворяется в избытке NH_4OH с образованием комплексного соединения грязно-желтого цвета:



4. Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

Реактив тиоцианат аммония – NH_4SCN

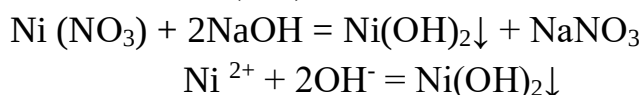
Тиоцианат аммония NH_4SCN образует с ионами Co^{2+} комплексное соединение, которое в присутствии органических растворителей, например, ацетона, переходит в его слой (он сверху, так как легче воды), окрашивая в интенсивно-синий цвет. Поэтому для обнаруживания используют насыщенный раствор NH_4SCN в ацетоне:



Реакции ионов никеля – Ni^{2+}

Реактив - гидроксиды натрия, калия – NaOH, KOH

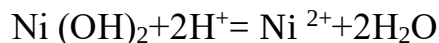
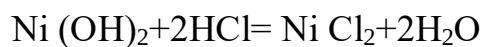
Едкие щелочи осаждают из растворов солей Ni^{2+} осадок гидроксида никеля светло-зеленого цвета $\text{Ni}(\text{OH})_2$:



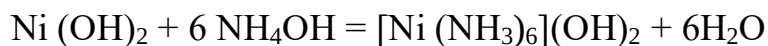
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВА ОСАДКА Ni(OH)_2

1. Осадок устойчив на воздухе

2. Осадок растворяется в кислотах:

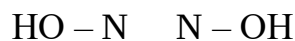
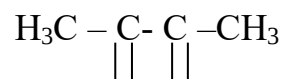


3. Осадок растворяется в избытке NH_4OH с образованием комплексного соединения ярко-синего цвета:

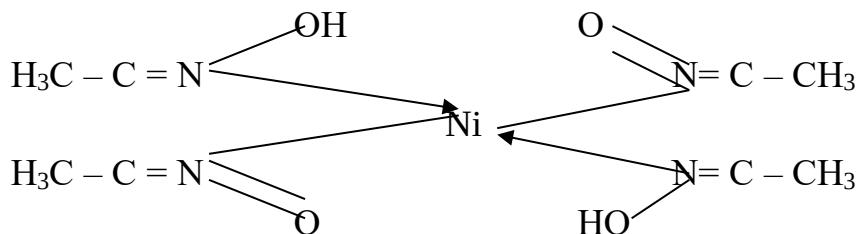


Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

Реактив диметилглиоксим Реактив Чугаева.



Диметилглиоксим образует с ионами Ni^{2+} в пределах pH 5-10 кристаллический осадок красно-розового цвета, который является внутрикомплексной солью:



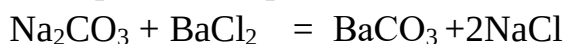
Реакцию проводят в присутствии ацетатной буферной смеси с pH = 5, создаваемой добавлением 1 капли CH_3COOH и 5 капель CH_3COONa . Реакцию можно проводить и в присутствии NH_4OH , не допуская его избытка.

2.1.1.6. Качественные реакции на анионы биогенных элементов

Реакции карбонат анионов – CO_3^{2-}

Реактив хлорид бария – BaCl_2

Хлорид бария BaCl_2 выделяет из растворов карбонатов белый кристаллический осадок карбоната бария BaCO_3 :

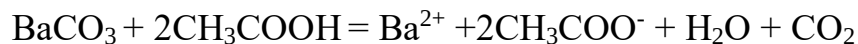
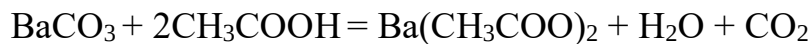


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА– BaCO₃

1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:

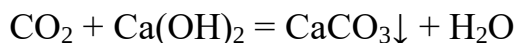
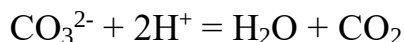
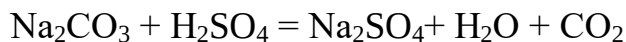


2. Осадок растворяется в уксусной кислоте:



Реактив серная кислота – H₂SO₄

Разбавленная серная кислота - H₂SO₄ – разлагает карбонаты с выделением углекислого газа CO₂. Последний при пропускании в известковую воду вызывает ее помутнение вследствие образования белого осадка карбоната кальция CaCO₃:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА– CaCO₃

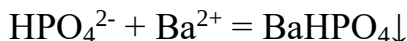
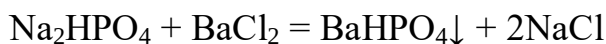
1. При длительном пропускании CO₂ осадок растворяется:



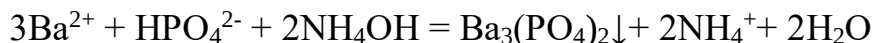
Реакции ионов - PO₄³⁻

Реактив хлорид бария – BaCl₂

Хлорид бария BaCl₂ выделяет из растворов гидрофосфатов белый аморфный осадок гидрофасфата бария BaHPO₄:

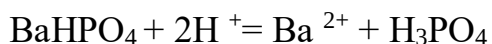
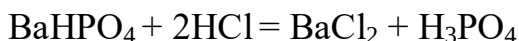


В присутствии гидроксида аммония получается фосфат бария:

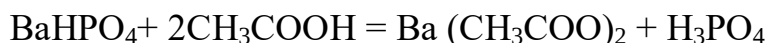


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА– BaHPO₄.

1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:



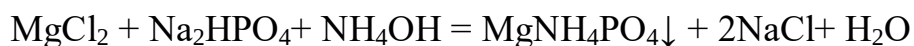
2. Осадок растворяется в уксусной кислоте:





Реактив магнезиальная смесь - $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$

Хлорид магния в присутствии гидроксида и хлорида аммония выделяет из растворов фосфатов белый кристаллический осадок двойной соли MgNH_4PO_4 . Выполнение опыта: к 3 каплям раствора MgCl_2 прибавить 2 капли раствора NH_4OH и несколько капель раствора NH_4Cl до растворения выпадающего осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$, затем 2-3 капли раствора Na_2HPO_4 , выпадает осадок MgNH_4PO_4 :

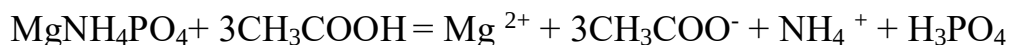


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – MgNH_4PO_4

- Осадок растворяется в минеральных кислотах:



- Осадок растворяется в уксусной кислоте:



Реакции ионов – NO_2^-

Реактив серная кислота – H_2SO_4

Разбавленная серная кислота - H_2SO_4 – разлагает нитриты с выделением газа бурого цвета NO_2 , хорошо видимого на белом фоне:

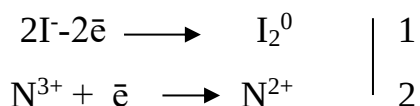
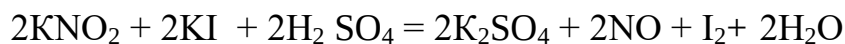


Разбавленная H_2SO_4 на нитраты не действует, их разлагает только концентрированная H_2SO_4 .

Реактив иодид калия - KI

Иодид калия KI в кислой среде окисляется нитритами до свободного иода I_2 .

Выполнение реакции: в пробирку налить 2-3 капли раствора KNO_2 , добавить 2-3 капли раствор H_2SO_4 , 2-3 капли раствора KI , несколько капель эфира. Выделившийся иод окрашивает эфирный слой в фиолетовый цвет:

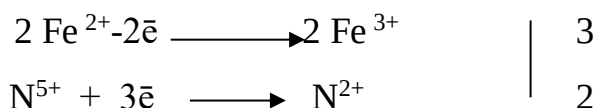


Реакции ионов - NO₃⁻

Реактив сульфат железа (II) - FeSO₄

Сульфат железа - FeSO₄ – восстанавливает нитраты до оксида азота – NO, который с FeSO₄ образует комплексное соединение [FeSO₄ · NO] бурого цвета.

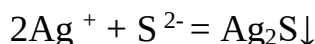
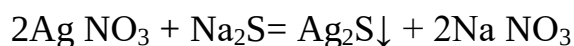
Выполнение реакции: в пробирку налить раствор KNO₃, внести несколько кристалликов твердого FeSO₄ и осторожно по стенке пробирки капилляром спустить каплю концентрированной H₂SO₄:



Реакции ионов – S²⁻

Реактив нитрат серебра - Ag NO₃

Нитрат серебра - Ag NO₃ – образует с растворами сульфидов серый осадок сульфида серебра – Ag₂S:



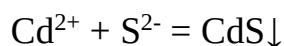
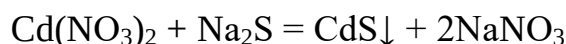
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – Ag₂S

1. Осадок не растворяется в разбавленной соляной кислоте.
2. Осадок не растворяется в растворе аммиака.
3. Осадок растворяется в разбавленной азотной кислоте:



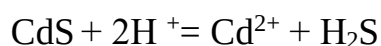
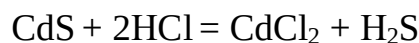
Реактив нитрат кадмия – Cd(NO₃)₂

Соли кадмия с сульфидами образуют ярко-желтый осадок сульфида кадмия CdS:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – Cd S

1. Осадок растворяется в разбавленной соляной и серной кислотах:



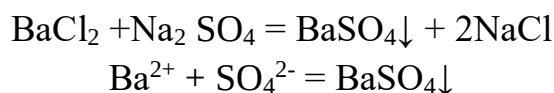
2. Осадок растворяется в разбавленной азотной кислоте:



Реакции ионов SO_4^{2-}

Реактив хлорид бария – BaCl_2

Хлорид бария BaCl_2 выделяет из растворов сульфатов белый осадок сульфата бария BaSO_4 :



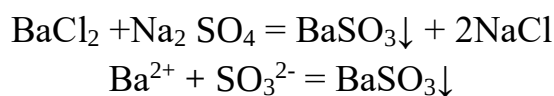
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВА ОСАДКА – BaSO_4

1. Осадок не растворяется в минеральных кислотах
2. Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

Реакции ионов – SO_3^{2-}

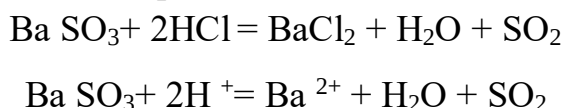
Реактив хлорид бария – BaCl_2

Хлорид бария BaCl_2 выделяет из растворов сульфитов белый осадок сульфита бария BaSO_3 :



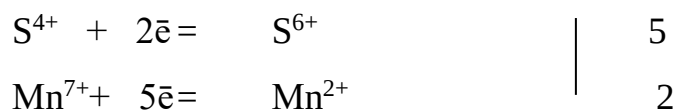
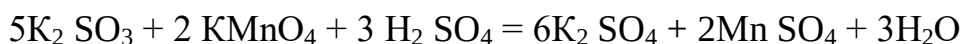
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВА ОСАДКА – BaSO_3

1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:



Реактив перманганат калия – KMnO_4

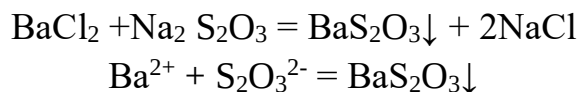
Перманганат калия KMnO_4 при добавлении к раствору сульфитов, подкисленного серной кислотой, обесцвечивается:



Реакции ионов $-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

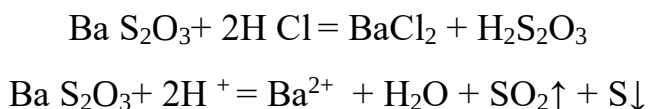
Реактив хлорид бария – BaCl₂

Хлорид бария BaCl₂ выделяет из растворов тиосульфатов белый осадок тиосульфата бария - Ba S₂O₃:



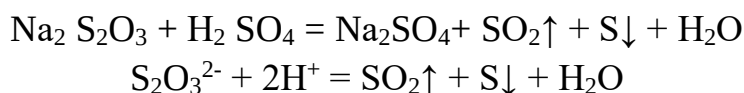
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВА ОСАДКА – BaS₂O₃

1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:



Реактив серная кислота – H₂ SO₄

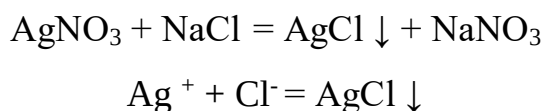
При действии разбавленной серной кислоты при кипячении на тиосульфаты раствор постепенно мутнеет вследствие выделения элементарной серы:



Реакции ионов – Cl⁻

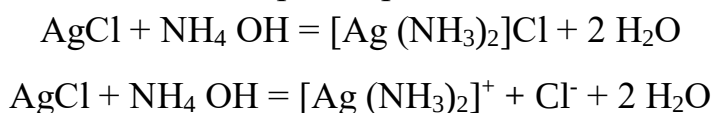
Реактив нитрат серебра – Ag NO₃⁻

Нитрат серебра AgNO₃ выделяет из растворов бромидов творожный белый осадок хлорида серебра – AgCl:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – AgCl

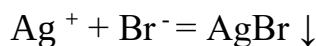
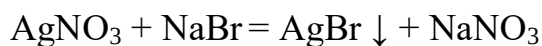
1. Осадок не растворяется в азотной кислоте.
2. Осадок растворяется в избытке раствора аммиака:



Реакции ионов– Br⁻

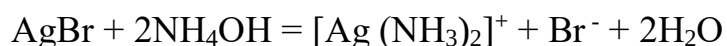
Реактив нитрат серебра – Ag NO₃

Нитрат серебра AgNO₃ выделяет из растворов хлоридов желтоватый осадок бромида серебра – AgBr:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – Ag Br

1. Осадок не растворяется в азотной кислоте.
2. Осадок частично растворяется в избытке раствора аммиака:

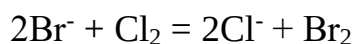
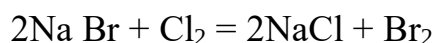


Реактив хлорная вода – Cl₂

Хлорная вода Cl₂ в кислой среде из бромидов выделяет свободный бром, имеющий характерную окраску.

Выполнение реакции: к раствору бромида добавить 2-3 капли раствора, H₂SO₄, 2-3 капли раствора хлорной воды, несколько капель эфира или бензола, встряхнуть содержимое пробирки.

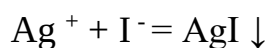
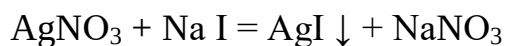
Элементарный бром окрашивает слой эфира в желто-оранжевый цвет:



Реакции ионов – I⁻

Реактив нитрат серебра – AgNO₃

Нитрат серебра AgNO₃ выделяет из растворов иодидов светло-желтый осадок иодида серебра - Ag I:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – Ag I

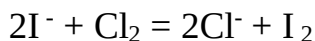
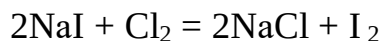
1. Осадок не растворяется в азотной кислоте.
2. Осадок не растворяется в избытке раствора аммиака.

Реактив хлорная вода – Cl₂

Хлорная вода Cl₂ в кислой среде из иодидов выделяет свободный йод, имеющий характерную окраску.

Выполнение реакции: к раствору иодида добавить 2-3 капли раствора, H_2SO_4 , 2-3 капли раствора хлорной воды, несколько капель эфира или бензола, встряхнуть содержимое пробирки.

Элементарный иод окрашивает слой эфира в малиново-фиолетовый цвет:

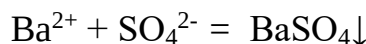
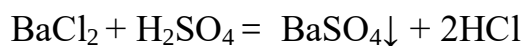


2.1.1.7. Качественные реакции на ионы неорганогенных элементов: Ba, Sr, Hg, Cd, Al, Sb, Pb, As, Br, Sn

Реакция катиона бария – Ba^{2+}

Реактив серная кислота – H_2SO_4

Серная кислота H_2SO_4 и растворимые сульфаты образуют с солями бария белый кристаллический осадок BaSO_4 :

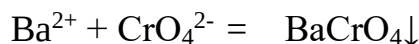
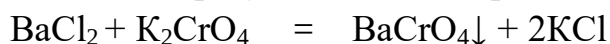


ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ОСАДКА – BaSO_4 .

Осадок не растворяется в кислотах и едких щелочах.

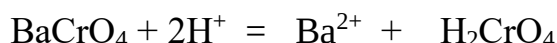
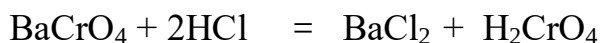
Реактив хромат калия – K_2CrO_4

Хромат калия K_2CrO_4 – образует с солями бария желтый осадок BaCrO_4 :



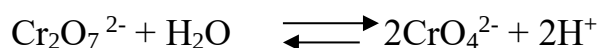
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – BaCrO_4

Осадок растворяется в сильных кислотах, но не растворим в уксусной кислоте:

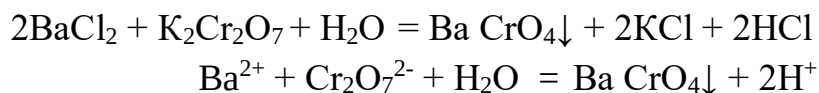


Реактив дихромат калия – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

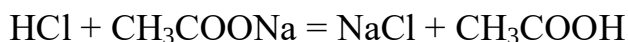
Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образует с солями бария желтый осадок хромата бария BaCrO_4 . Причина этого заключается в следующем. В водном растворе ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ находятся в равновесии с ионами CrO_4^{2-} :



Так как хромат бария менее растворим, чем дихромат, то в осадок выпадает BaCrO₄:



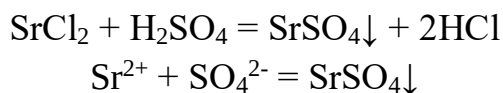
Для полного осаждения ионов Ba²⁺ реакцию следует вести в присутствии ацетата натрия. Реагируя с сильной кислотой HCl, выделяемой при реакции, в которой BaCrO₄ растворяется, он заменит ее слабой CH₃COOH, в которой BaCrO₄ не растворяется:



Реакция катиона стронция – Sr²⁺

Реактив серная кислота – H₂SO₄

Серная кислота H₂SO₄ и растворимые сульфаты образуют с солями стронция белый кристаллический осадок SrSO₄:



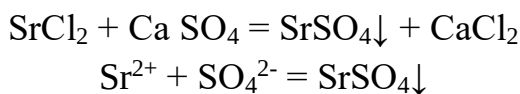
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАДКА – SrSO₄

Осадок не растворяется в кислотах и едких щелочах.

Реактив гипсовая вода - CaSO₄· 2H₂O

Насыщенный водный раствор гипса образует с солями стронция белую муть Sr SO₄.

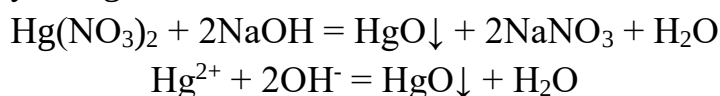
Нагревание раствора ускоряет образование мути. Данная реакция может применяться для обнаружения Sr²⁺ только после отделения Ba²⁺, дающей подобный эффект:



Реакция ионов ртути – Hg²⁺

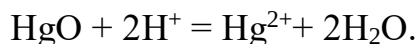
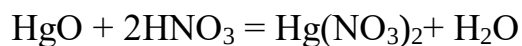
Реактивы гидроксиды натрия и калия – NaOH, KOH

Едкие щелочи при действии на соли ртути выделяют из раствора желтый осадок оксида ртути HgO:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – HgO

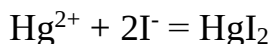
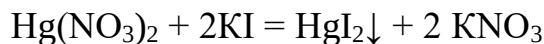
1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:



2. Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

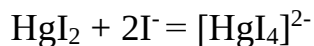
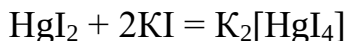
Реактив иодид калия – KI

Иодид калия осаждает катионы ртути в виде красно-оранжевого осадка йодида ртути HgI_2 :



Исследование осадка – HgI_2

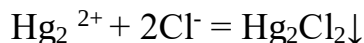
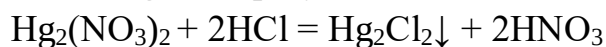
Осадок растворяется в избытке реактива с образованием комплексного соединения $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$



Реакция ионов ртути – Hg_2^{2+}

Реактив соляная кислота – HCl

Соляная кислота с ионами Hg_2^{2+} образует осадок белого цвета Hg_2Cl_2 :



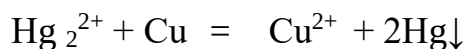
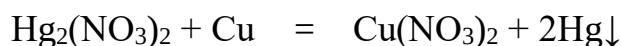
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – Hg_2Cl_2

1. Осадок не растворяется в разбавленных кислотах
2. Осадок не растворяется в избытке NH_4OH .
3. Осадок при действии избытка NH_4OH чернеет, вследствие выделения металлической ртути:



Реактив металлическая медь – Cu

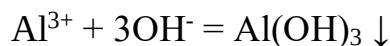
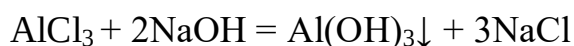
На очищенную медную пластинку (медная монета) нанести 1-2 капли раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Через некоторое время появляется блестящее металлическое пятно от выделившейся металлической ртути:



Реакция катионов алюминия – Al^{3+}

Реактивы гидроксиды натрия и калия – NaOH, KOH

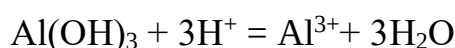
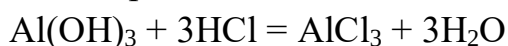
Едкие щелочи при осторожном добавлении выделяют из раствора соли алюминий белый студенистый осадок гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$;



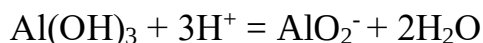
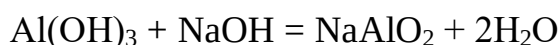
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – $\text{Al}(\text{OH})_3$

$\text{Al}(\text{OH})_3$ обладает амфотерными свойствами.

1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:

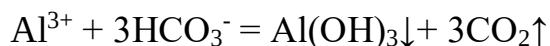
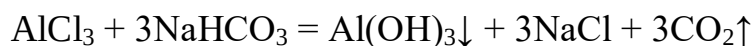


2. Осадок растворяется в избытке едких щелочей

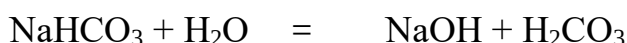


Реактив гидрокарбонат натрия – NaHCO_3

Гидрокарбонат натрия и карбонаты образуют с солями алюминия белый студенистый осадок гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$:



В водных растворах NaHCO_3 подвергается гидролизу:



В растворе этой соли присутствуют ионы OH^- и CO_3^{2-} . Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ менее растворим, чем $\text{Al}(\text{CO}_3)_3$, поэтому и выпадает осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$

Реактив ализарин красный S- $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$

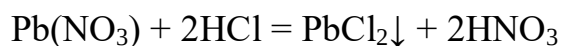
Ализарин красный образует с солями алюминия образует лак красно-розового цвета. Реакция проводится на полоске фильтровальной бумаги: на полоску фильтровальной бумаги поместить каплю раствора соли алюминия. Пятно обработать газообразным аммиаком. Для этого фильтровальную бумагу поместить бумагу над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака. Пятно по периферии обвести капилляром с ализарином и опять обработать газообразным аммиаком. На фоне (окраска ализарина в аммиачной

среде) появляется красно-розовое окрашивание. Ализарин красный (1,2-диоксиантрохинон – 3-сульфонат натрия) образует с алюминием внутрикомплексную соль.

Реакции иона свинца – Pb^{2+}

Реактив соляная кислота – HCl

Разбавленная соляная кислота выделяет из раствора солей свинца белый хлопьевидный осадок хлорида свинца $PbCl_2$:

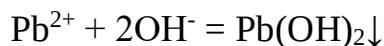
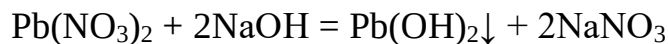


ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – $PbCl_2$

1. Осадок растворяется в кипящей воде
2. Осадок не растворяется в кислотах
3. Осадок не растворяется в едких щелочах.

Реактивы гидроксиды натрия, калия – NaOH, KOH

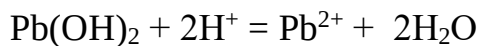
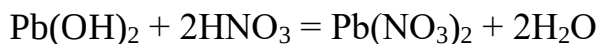
Едкие щелочи при осторожном прибавлении к солям свинца выделяют из раствора осадок гидроксида свинца $Pb(OH)_2$:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – $Pb(OH)_2$

$Pb(OH)_2$ обладает амфотерными свойствами

1. Осадок растворяется в минеральных кислотах

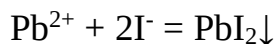
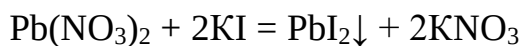


2. Осадок растворяется в избытке едких щелочей:



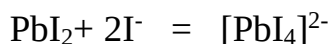
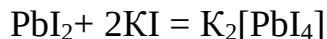
Реактив иодид калия – KI

Иодид калия – KI образует с растворимыми солями свинца желтый аморфный осадок иодида свинца – PbI_2 :



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА PbI_2

1. Осадок частично растворяется в избытке реактива:



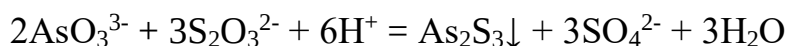
2. Осадок растворяется в кипящей воде
3. Осадок растворяется при кипячении в разбавленной уксусной кислоте. Если затем раствор медленно охлаждать, то осадок будет теперь выделяться в виде блестящих золотисто-желтых кристаллов. Это одна из красивых реакций качественного анализа.

Реакции иона мышьяка – As^{3+}

Реактив тиосульфат натрия – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Тиосульфат натрия в кислой среде (HCl) образует с солями мышьяка желтый осадок сульфида мышьяка As_2S_3 .

Выполнение реакции: в пробирку внести 2-3 капли раствора Na_2AsO_3 , 1 каплю раствора HCl и 2-3 капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Смесь довести до кипения. Через 2-3 минуты образуется осадок:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – As_2S_3

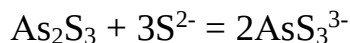
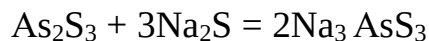
1. Осадок растворяется в растворах едких щелочей:



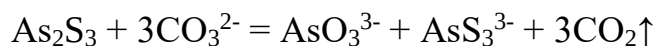
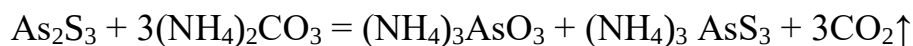
Na_3AsS_3 называется тиосолью. Это соли соответствующих тиокислот. Тиокислоты подобны кислородным кислотам тех же элементов с той лишь разницей, что в них атомы кислорода заменены атомами серы:

H_3AsO_3 – мышьяковистая кислота, H_3AsS_3 – тиомышьяковистая кислота.

2. Осадок растворяется в сернистых щелочах Na_2S , K_2S :



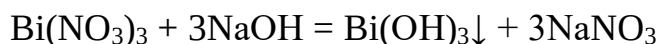
3. Осадок растворяется в карбонате аммония:



Реакции иона висмута – Bi^{3+}

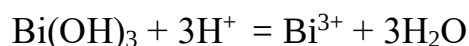
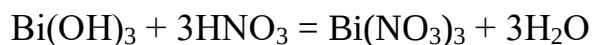
Реактивы гидроксиды натрия и калия – NaOH , KOH

Едкие щелочи образуют с солями висмута белый осадок гидроксида висмута – $\text{Bi}(\text{OH})_3$:



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – $\text{Bi}(\text{OH})_3$:

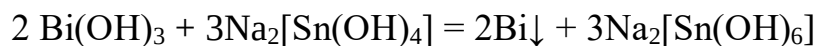
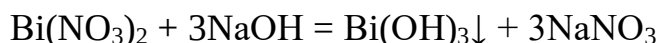
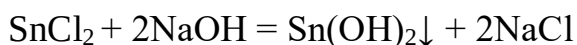
1. Осадок растворяется в минеральных кислотах:



2. Осадок не растворяется в избытке едких щелочей.

Реактив хлорид олова (II) – SnCl_2

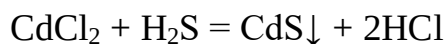
Хлорид олова (II) в сильно щелочной среде восстанавливает из солей Bi^{3+} до металлического висмута, который выделяется в виде черного осадка. Выполнение реакции: к раствору соли SnCl_2 добавить раствор NaOH , образуется белый осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Последний обладает амфотерными свойствами. Растворить его в избытке NaOH . Затем добавить раствор соли висмута. При этом от действия NaOH выделяется белый аморфный осадок $\text{Bi}(\text{OH})_3$, который мгновенно чернеет вследствие выделения мелко раздробленного восстановленного металлического висмута:



Реакции иона кадмия – Cd^{2+}

Реактив сероводород – H_2S

Сероводород в уксусной среде с катионами Cd^{2+} образует желтый осадок сульфида кадмия CdS :



ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСАДКА – CdS

1. Осадок не растворяется в разбавленной соляной кислоте.
2. Осадок растворяется в теплой разбавленной азотной кислоте.
3. Осадок растворяется в концентрированных кислотах.

2.2.1. Основы количественного анализа

Методами количественного анализа устанавливают количественные соотношения составных компонентов данного исследуемого соединения.

Количественный анализ проводится различными методами. Наиболее важными являются три метода:

- весовой метод;
- титриметрический (объёмный) метод;
- колориметрический метод.

Сущность *весового метода анализа* заключается в том, что составную часть анализируемого вещества полностью выделяют из раствора в виде осадка. Осадок отфильтровывают, высушивают до постоянного веса и взвешивают. Зная вес полученного осадка, по химической формуле последнего, определяют содержание искомой составной части.

В *титриметрическом (объёмном) методе* анализа количественное определение составных компонентов анализируемого вещества проводится точным измерением объёма реактива известной концентрации, вступающего в химическую реакцию с определяемым веществом.

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

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

2.2.1.1. Основы титриметрического анализа

Титриметрический метод анализа является разделом количественного анализа, в котором содержание вещества определяется путем точного

измерения объема раствора реагента (титранта), вступившего в химическую реакцию с определяемым веществом. Концентрация раствора титранта должна быть точно известна.

Процесс постепенного приливания раствора - титранта (раствор известной концентрации) к раствору анализируемого вещества называют *титрованием*. Момент, когда титрант добавили в исследуемый раствор в количестве, химически эквивалентном определяемому веществу, называют *точкой эквивалентности*. Термин титрование образован от слова титр, что означает содержание реагента в граммах в 1 мл раствора.

Раствор реактива точно известной концентрации называется *рабочим, титрованным или стандартным раствором*. Раствор с точно известной концентрацией может быть получен растворением точной навески вещества в известном объеме раствора или установлением концентрации по другому раствору, концентрация которого заранее известна. В первом случае получается раствор с приготовленным титром, во втором – с установленным титром.

Для приготовления титрованных растворов можно пользоваться имеющимися в продаже фиксанами. Это стеклянные ампулы, содержащие точно отвешенные количества различных твердых веществ или точно отмеренные объемы жидкостей, необходимые для приготовления 1 л раствора с точной молярной концентрацией эквивалента. Для приготовления раствора из фиксана содержимое ампулы переносят в мерную колбу на 1 л, после чего растворяют вещество и доводят объем до метки.

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

Сущность титриметрического метода анализа заключается в том, что к раствору определяемого вещества *A* постепенно прибавляют раствор титранта *B* известной концентрации. Добавление титранта *B* продолжается до тех пор, пока его количество не станет эквивалентным количеству реагирующего с ним определяемого вещества *A*. Количественные определения в объемном анализе

выполняются очень быстро. Время, требуемое для завершения определения объёмным методом, измеряется минутами.

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

- взаимодействие между определяемым веществом и реактивом должно идти в определенных стехиометрических соотношениях;
- реакция между определяемым веществом и реактивом должна идти с большой скоростью;
- химическая реакция между определяемым веществом и реактивом должна протекать полностью, т.е. не допускается обратимость реакции;
- реакция между определяемым веществом и реактивом не должна сопровождаться никакими побочными реакциями.

Независимо от типа используемой реакции для любого титриметрического определения необходимо иметь:

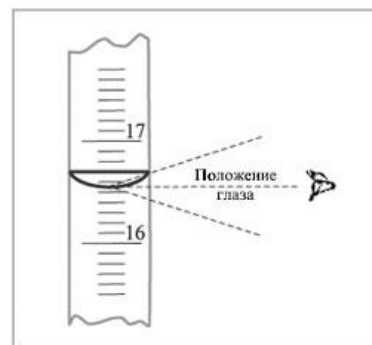
- титрант - рабочий титрованный раствор;
- индикатор (иногда раствор титранта одновременно является индикатором);
- измерительную посуду для точного установления объемов реагирующих веществ.

2.2.1.2. Измерительная посуда, используемая в титриметрическом анализе

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



Бюретки предназначены для титрования и точного отмеривания объема израсходованного реактива. Это градуированные стеклянные трубки, нижний конец которых сужен и снабжен либо пришлифованным стеклянным краном, либо резиновой трубкой с затвором шарикового типа,



соединенной с пипеткой. Бюретки изготавливают емкостью от 10 до 100 мл. Для особо точных анализов применяют микробюретки на 1 и 2 мл. Градуировка бюретки начинается сверху, от нее книзу идут большие деления по 1 мл до нижней метки. Целые миллилитры разделены на десятые доли. Объем вылитой из бюретки жидкости определяется по разности уровней до и после титрования. Отсчеты уровня жидкости необходимо проводить очень точно.

Точность отсчетов затрудняется тем, что в бюретке имеется вогнутый мениск. Видимая форма мениска зависит от условий освещения, поэтому при отсчете позади бюретки нужно вплотную поместить белую бумагу. Глаза при отсчете должны находиться на уровне мениска. Заполнение бюреток производят с помощью воронки. Перед наполнением раствором бюретку необходимо трижды ополоснуть этим же раствором.

Пипетки применяются в тех случаях, когда нужно из приготовленного раствора отмерить некоторый точный объем жидкости и перенести его в другой сосуд. Пипетки представляют собой стеклянные трубки с расширением в середине и небольшим сужением на нижнем конце. На верхней части указана емкость пипетки. Пипетки изготавливают емкостью от 1 мл до 100 мл. Градуированные пипетки имеют деления на 25, 10, 5, 2, 1 мл. Для измерения тысячной доли миллилитра применяют также микропипетки на 0,2 и 0,1 мл. Пипетки хранят в специальных штативах в вертикальном положении. Заполняют пипетку раствором с помощью резиновой груши. При заполнении пипетки раствором, последний всасывают несколько выше метки и затем быстро зажимают верхнее отверстие указательным пальцем, чтобы жидкость из пипетки не вылилась. Наполненную пипетку несколько приподнимают так, чтобы кончик вышел только из раствора, но не из сосуда, из которого берут раствор. Затем, держа глаз на уровне метки, осторожно ослабляют давление пальца, слегка приподнимая его конец, и жидкость вытекает по каплям. Как только нижняя часть мениска достигнет линии метки, отверстие пипетки плотно закрывают пальцем и отмеренную жидкость выливают в другой сосуд. Сливание раствора из пипетки производят, касаясь кончиком пипетки стенки сосуда, куда сливают раствор. Когда вся жидкость выльется, нужно подождать 20 – 30 секунд, после чего вынуть пипетку из сосуда. Капельку жидкости, оставшуюся на кончике пипетки не следует выдувать, так как она была принята во



внимание при калибровании пипетки. При работе с пипеткой перед заполнением последней раствором, необходимо несколько раз ополоснуть пипетку этим же раствором. После окончания работы пипетку нужно промыть дистиллированной водой.

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



Мерные цилиндры и мензурки имеют грубую калибровку и предназначены для приблизительного определения объема различных реактивов, величина объема которых не фигурирует в расчетах результатов анализа.

Мерные цилиндры удобны для смешивания и разбавления растворов определенного объема. По высоте цилиндра имеются деления. При отмеривании глаз всегда должен находиться на одном уровне с нижним мениском. Для точного измерения объемов мерные цилиндры не используют.

Посуда, предназначенная для выполнения химических анализов, должна быть тщательно вымыта. Критерием чистоты стеклянной посуды является стекаемость капель воды с внутренних стенок. Если капли появляются на стенках при ополаскивании, то, приступая к работе, необходимо вымыть посуду заново.



Титрование проводят следующим образом:

- чистую бюретку ополаскивают 2-3 раза небольшим количеством рабочего раствора для удаления остатков воды.

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

Как правило титрование проводят не менее трех раз. Получив результаты нескольких титрований, определяют среднее арифметическое, которое и используют в дальнейших расчетах.



2.2.1.3. Расчеты в титриметрическом анализе

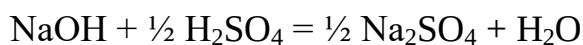
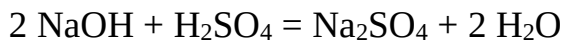
Расчеты в титриметрическом анализе проводят согласно *закону эквивалентов*: при одинаковых молярных концентрациях эквивалента растворы взаимодействуют между собой в равных объемах. При различных концентрациях объемы растворов взаимодействующих веществ обратно пропорциональны их концентрациям:

$$V_1 \cdot c(1/Z X_1) = V_2 \cdot c(1/Z X_2) \quad (1)$$

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

Так, например, зная молярную концентрацию эквивалента одного раствора, а также объемы растворов, затраченные на титрование, можно определить молярную концентрацию и титр другого раствора. например: на нейтрализацию 20,00 мл раствора серной кислоты израсходовано 12,00 мл

раствора щелочи с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/л. Вычислить молярную концентрацию эквивалента и титр серной кислоты в этом растворе:



Из уравнения видно, что фактор эквивалентности H_2SO_4 равен $\frac{1}{2}$, а фактор эквивалентности NaOH равен 1. Подставляя значения в формулу (1) получим:
 $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2000 \text{ моль/л} \cdot 12,00 \text{ мл} / 20,00 \text{ мл} = 0,1200 \text{ моль/л}$

$$t(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) / 1000, \text{ г/мл}$$

$$\text{Отсюда } t(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1200 \text{ моль/л} \cdot 49 \text{ г/м} / 1000 = 0,005880 \text{ г/моль}$$

Расчеты в титриметрическом анализе следует проводить с высокой степенью точности.

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

$$c(\text{HCl}) = 0,1025 \text{ моль/л}$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,09328 \text{ моль/л}$$

$$t(\text{HCl}) = 0,003600 \text{ г/мл}$$

2.2.1.4. Методы титриметрического анализа

В титриметрическом анализе различают прямое, обратное титрование и титрование заместителя.

- При *прямом титровании* к раствору определяемого вещества (аликвоте или навеске, титруемому веществу) добавляют небольшими порциями раствор титранта (рабочий раствор).
- При *обратном титровании* к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента и затем титруют его остаток, не вступивший в реакцию.
- При *заместительном титровании* к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента и затем титруют один из продуктов реакции между анализируемым веществом и добавленным реагентом.

В зависимости от типа реакции, лежащей в основе определения различают следующие методы титриметрического анализа:



- метод кислотно-основного титрования, (алкалиметрия, ацидиметрия) основан на реакции нейтрализации;
- метод окислительно-восстановительного титрования (перманганатометрия, йодометрия, хроматометрия, броматометрия, ванадатометрия), основан на окислительно-восстановительных реакциях;
- метод осадительного титрования (аргентометрия, гексоцианоферратометрия, меркурометрия), основан на реакциях, протекающих с образованием малорастворимого соединения, при этом изменяются концентрации осаждаемых ионов в растворе;
- метод комплексонометрического титрования, основан на реакциях, протекающих с образованием прочных комплексных соединений, например, с комплексоном (обычно ЭДТА), при этом изменяются концентрации ионов металлов в титруемом растворе.

2.2.1.4.1. Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации)

Метод кислотно-основного титрования применяется в медико-биологических исследованиях при проведении клинических анализов, в санитарно-гигиеническом контроле пищевых продуктов, воды, анализе лекарственных препаратов. Этим методом можно установить количественное содержание кислот, оснований, а также солей, которые при гидролизе образуют кислую или щелочную среду.

К методу кислотно-основного титрования относят все определения, в основе которых лежит реакция:

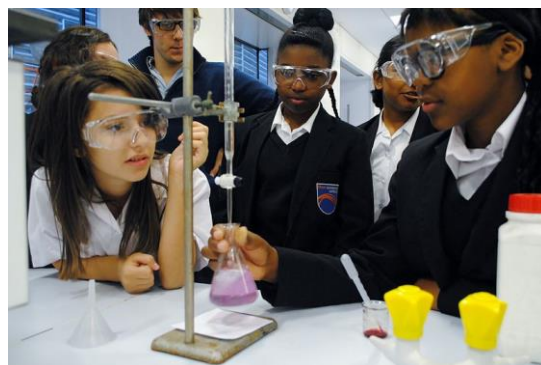


По этому методу, пользуясь титрованным раствором щелочи, количественно определяют концентрацию кислоты – *алкалиметрия*, или пользуясь титрованным раствором кислоты, выполняют количественное определение концентрации щелочей – *ацидиметрия*. При помощи этого

метода проводят ряд других определений, например, определение некоторых солей, имеющих подобно Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза и потому титрующихся кислотами. Кислотно – основное титрование позволяет решать многие задачи, возникающие при клиническом анализе биологических жидкостей, как при постановке диагноза, так и при лечении больных. Определение кислотности желудочного сока, буферной емкости крови и спинномозговой жидкости – примеры использования кислотно-основного титрования в клинической практике. Большое значение имеет рассматриваемый метод при санитарно-гигиенической оценке объектов окружающей среды. Промышленные стоки могут содержать как кислые, так и щелочные продукты. Закисление или защелачивание природных водоемов и почвы может привести к необратимым последствиям, в связи с чем контроль кислотно-основного баланса чрезвычайно важен. Основными титрантами в методе нейтрализации являются растворы кислот (HCl или H_2SO_4) и растворы щелочей (NaOH или KOH). В качестве стандартных веществ, при установке титров кислот чаще всего применяют декагидрат натрия тетрабората $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или декагидрат натрия карбоната. Для установки титра щелочей чаще всего пользуются щавелевой кислотой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или янтарной кислотой $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Реакции между кислотами и основаниями не сопровождаются, как правило, какими-либо внешними эффектами, поэтому для фиксирования точки эквивалентности приходится использовать специальные вещества – *индикаторы*.

Кислотно-основные индикаторы

В методе кислотно-основного титрования конец химической реакции определяется при помощи индикаторов. *Индикаторы* – это вещества, которые изменяют окраску раствора в зависимости от кислотности и основности среды. Индикаторы могут быть одноцветными или двухцветными. У одноцветных



индикаторов недиссоциированные молекулы бесцветны, а ионы окрашены. Двухцветные индикаторы характеризуются тем, что недиссоциированные молекулы их окрашены в один цвет, например, в красный, а ионы – в другой цвет, например, в желтый. Примером одноцветных индикаторов является фенолфталеин, тимолфталеин, двухцветных – метилоранжевый,

метилкрасный, нейтральный красный, лакмус и др. Согласно ионной теории кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые органические кислоты или основания, у которых окраска неионизированной молекулы резко отличается от окраски его иона. В титриметрическом анализе наиболее часто применяются индикаторы, являющиеся слабыми органическими кислотами. Индикатор, как слабый электролит, диссоциирует, и в растворе такого индикатора осуществляется равновесие:



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

Окраска индикатора изменяется не при всяком изменении pH, а внутри определенного интервала его значений, называемого *интервалом перехода окраски индикатора*. Например, интервал изменения окраски метилоранжа 3,1 – 4,4. Внутри этого интервала окраска индикатора переходит из розового в желтый цвет. При pH = 4,4 метилоранж сохраняет желтую окраску, а при pH=3,1 – розовую. Значение pH, при котором заканчивается титрование с данным индикатором, называется *показателем титрования* и обозначается pT. Показатель титрования вычисляется как полусумма значений pH перехода окраски индикатора из одной формы в другую. Например,

$$pT_{\text{м-о}} = (3,1+4,4) / 2=3,75$$

$$pT_{\text{ф-ф}}=(8+10) / 2= 9$$

В идеальном случае титрование заканчивается при значении pH=pT.

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

Таблица 2.2.1.4.1.1. Интервалы перехода окраски и показатели титрования индикаторов

Индикаторы	Область перехода	pT	pK _a (HInd)	Изменение окраски индикатора
Метил оранжевый	3.1 – 4.4	4.0	3.5	красный - желтый
Метил красный	4.2 – 6.2	5.5	5.0	красный - желтый
Бромтиол синий	6.0 – 7.6	7.0	7.3	желтый - синий
Фенил красный	6.8 – 8.4	7.5	8.0	желтый - красный
Лакмус	5,0 – 8,0	7.0	6.8	красный - синий
Тимофталейн	8.0 – 9.6	8.5	9.2	Безцветный - синий
Фенофталейн	8.2 - 10.0	9.0	9.5	безцветный-красный

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

Кривые титрования. Выбор индикатора

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

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

Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

Рассмотрим случай ацидиметрического титрования 100,00 мл раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л, рабочим раствором HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

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

Анализ кривой титрования сильного основания сильной кислотой показывает, что изменение рН среды сначала происходит плавно, среда остается щелочной, затем наступает резкое изменение величины рН и среда из щелочной становится кислой, дальнейшее изменение рН происходит плавно в кислой среде. Зона резкого изменения величины рН называется *скачком титрования*. На кривой титрования скачок титрования наблюдается при добавлении раствора с молярной концентрацией 0,1 моль/л от 99,90 мл до 100,10 мл, в этом интервале происходит изменение рН среды от 10 до 4.

Точка эквивалентности находится посередине скачка титрования, при рН = 7. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием имеет обратный вид. Она начинается в кислой среде (титруется кислота), скачок титрования находится в интервале от рН=4 до рН = 10, точка эквивалентности также находится посередине скачка титрования, при рН=7.

Величина скачка титрования зависит от концентрации титруемой кислоты и раствора титранта. Так, при титровании раствора кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/л, раствором щелочи такой же концентрации, скачок титрования уменьшается и находится в интервале от рН=5 до рН=9. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием приведена на рисунке 2.2.1.4.1.1.

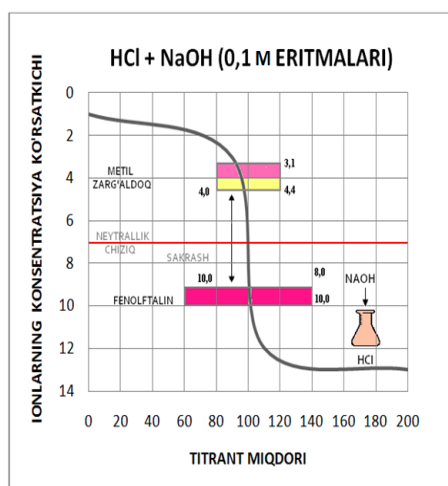


Рисунок 2.2.1.4.1.1. Кривая титрования раствора HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л раствором NaOH молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

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

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

Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием

При титровании слабых кислот сильным основанием характер кривой титрования изменяется. Так, кривая титрования раствора слабой кислоты CH_3COOH с молярной концентрацией 0,1 моль/л раствором сильного основания NaOH с молярной концентрацией 0,1 моль/л приведена на рисунке 2.2.1.4.1.2.

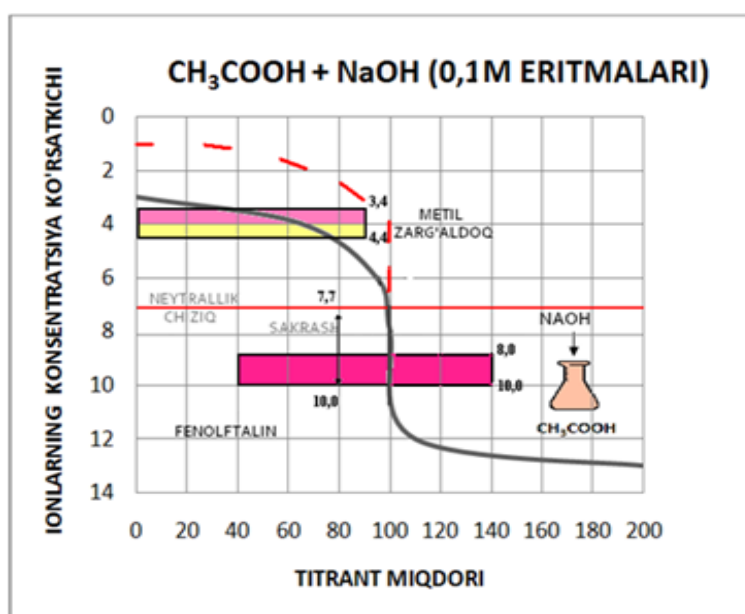


Рисунок 2.2.1.4.1.2. Кривая титрования раствора CH_3COOH с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л раствором NaOH молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л .

Образующийся в результате титрования ацетат натрия CH_3COONa гидролизуетсся с образованием щелочной среды. Поэтому интервал скачка рН на кривой сдвинут в щелочную сторону от рН 7,8 до рН 10, причем, чем слабее титруемая кислота, тем больше сдвиг кривой титрования и точки эквивалентности. Для титрования слабой кислоты сильным основанием пригоден индикатор фенолфталеин. Его показатель титрования $pT = 9$ входит в пределы скачка титрования. Другие индикаторы (метилоранж, метиловый красный, лакмус) в этом случае не могут быть использованы, так как их показатели титрования не входят в интервал скачка

Кривая титрования слабого основания сильной кислотой

Кривая титрования раствора NH_4OH с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л раствором HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. приведена на рис.7. 3.Образующийся при этом хлорид аммония NH_4Cl гидролизуетсся с образованием кислой среды. Поэтому в данном случае точка эквивалентности должна находиться в кислой области рН, т.е. при $pH < 7$. Рассмотрение кривой подтверждает эти предположения. Действительно, при титровании слабого основания сильной кислотой пределы скачка простираются от рН 4 до рН 6,2. Точка эквивалентности лежит при рН 5,1.

В этом случае для титрования пригодны индикаторы метиловый оранжевый ($pT=4$) и метиловый красный ($pT=5$), показатели титрования которых входят в область скачка. Применение лакмуса или фенолфталеина невозможно, так как их показатели титрования далеко выходят за пределы скачка.

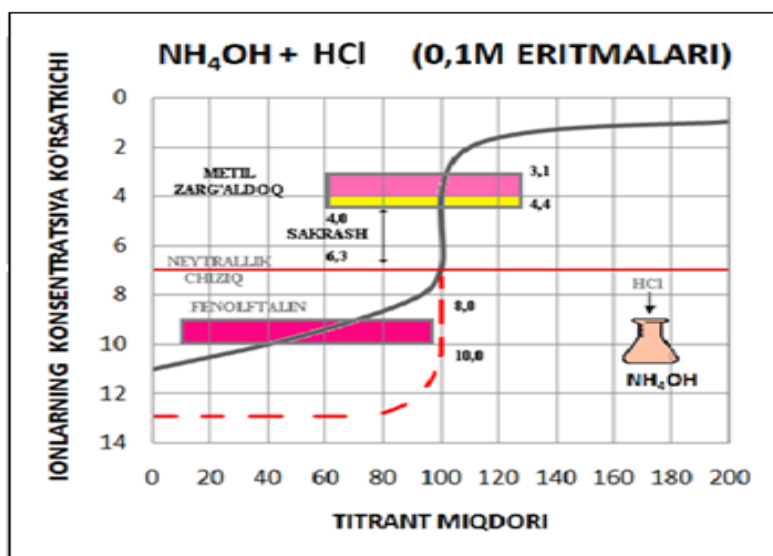


Рисунок 2.2.1.4.1.3.

Кривая титрования раствора NH_4OH с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л раствором HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л

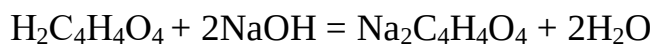
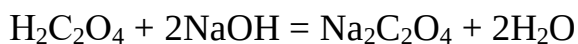
Титрование слабой кислоты слабым основанием невозможно, так как кривая титрования не имеет скачка титрования.

Применение метода кислотно основного титрования в медицине

Методы кислотно основного титрования имеют важное значение в медицине. В медико-биологических исследованиях методы кислотно основного титрования позволяют решать многие задачи, возникающие при химическом анализе биологических жидкостей как при постановке диагноза, так и при лечении больных (для определения кислотности желудочного содержимого, щелочного резерва крови и плазмы). С помощью этих методов осуществляют анализ кислотности желудочного сока, мочи и др. биологических жидкостей. Количественно анализируют лекарственные препараты, являющиеся кислотами, например, растворы соляной, серной, борной и многих органических кислот; в санитарно-гигиеническом анализе осуществляют анализ пищевых продуктов на их кислотность, определяют жесткость воды, кислотность безалкогольных напитков, и т.д..

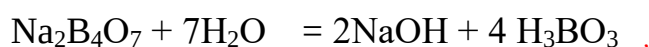
2.2.1.4.1.1. Сущность метода алкалиметрии

Методом алкалиметрии можно, пользуясь титрованным раствором щелочи или соли, которая при гидролизе образует щелочную среду, количественно определять концентрацию кислоты. В процессе алкалиметрии, происходит связывание ионов водорода кислоты гидроксид ионами щелочи, благодаря чему концентрация кислоты постепенно падает, а рН раствора постепенно растет. Когда достигается точка эквивалентности, процесс нейтрализации заканчивается. Точка эквивалентности в методе определяется с помощью кислотно-основных индикаторов, так как в процессе кислотно-основного титрования происходит изменение рН раствора, и точка эквивалентности лежит при определенном значении рН, что зависит от силы взаимодействующих кислот и оснований. В методе алкалиметрии в качестве титрантов используют растворы щелочей (NaOH , KOH , Ba(OH)_2). Их не готовят по точной массе рассчитанной навески, поскольку щелочи являются гигроскопичными и даже при правильном хранении содержат в качестве примесей небольшое количество воды и карбонатов, а получают разбавлением концентрированных растворов с последующей стандартизацией другим раствором, титр которого известен. Для этих целей обычно используют стандартные растворы щавелевой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или янтарной $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ кислот:

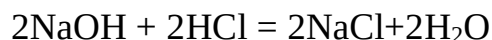


Стандартные растворы кислот и щелочей можно получить также из фиксаналов, выпускаемых промышленностью. Это значительно сокращает затраты времени и средств на подготовительной стадии анализа.

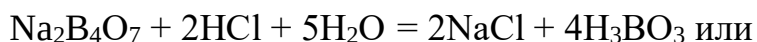
В методе алкалиметрии в качестве рабочего раствора используют раствор соляной кислоты, стандартизацию которого производят по стандартному раствору тетрабората натрия. Водный раствор этой соли вследствие гидролиза имеет щелочную реакцию:



поэтому его можно титровать кислотами:



Из суммарного уравнения:



Выбор индикатора проводят по кривой титрования. В результате реакции накапливается слабая ортоборная кислота, pH раствора которой равен 4,4. Следовательно, точку эквивалентности можно установить по изменению окраски индикатора метилового оранжевого, у которого интервал перехода лежит в пределах pH 3,0-4,4. Фактор эквивалентности HCl (fэ) равен 1 т.к. хлористоводородная кислота одноосновная, фактор эквивалентности Na₂B₄O₇ (fэ) равен 1/2.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Кислотность желудочного сока. Гастрит

Процесс пищеварения крайне важен для человека. Одним из показателей функционирования пищеварительного тракта считается кислотность, то есть содержание кислоты в желудочном соке. Единицей измерения является pH. В норме pH желудочного сока от 1 до 2 единиц. «Нулевая кислотность желудка» подразумевает уровень pH, равный 7, то есть нейтральный показатель. Если уровень pH меньше 1 – повышенная кислотность, больше 2 пониженная кислотность. *Симптомами повышенной кислотности* являются изжога,



отрыжка воздухом после еды, ноющие боли в желудке, частые запоры, тяжесть в животе. При повышении кислотности развивается гастрит. Основными факторами развития гастрита являются употребление в большом количестве кофе, фаст-фудов, сахара, употребление в пищу соленых, жареных и острых продуктов, частое переедание, злоупотребление спиртосодержащими напитками, стрессовые ситуации, курение. Заболевание сопровождается сильными болями в области желудка, тошнотой, иногда повышением температуры, изжогой. В ночное время суток у больного появляются «голодные» боли. Они возникают в тот момент, когда в желудке отсутствует пища. Если не провести лечебную терапию вовремя, патология приобретает хронический характер. Под воздействием желудочного сока пища постепенно растворяется, но не полностью. Но если питаться неправильно, иметь вредные привычки и мало двигаться, этот процесс нарушается. Желудок начинает производить много соляной кислоты. Большие кусочки пищи повреждают стенки, а желудочный сок разъедает ранки еще больше. Тогда принято говорить об остром или хроническом гастрите с повышенной кислотностью желудка. Для снижения кислотности используются антациды (маалокс, альмагель), антисекреторные лекарства (омез и другие), ингибиторы протонной помпы, например, пантопразол, дебол. Диета заключается в исключении перченых, жирных, жареных блюд, газировки, кофе, цитрусовых, шоколада, сдобы, крепкого чая. Предпочтение следует отдать блюдам на пару, отварным, тушеным продуктам. В сутки рекомендуется кушать 6 раз, так как показано дробное питание. Одним из самых

востребованных и эффективных средств считается отвар на основе ромашки, шалфея, мяты, календулы, крапивы, укропа.

Симптомами пониженной кислотности является отрыжка «тухлыми яйцами», метеоризмом, урчание в животе, склонность к диарее, дискомфорт в области желудка после еды. Кроме симптомов со стороны пищеварительного тракта, у пациента может наблюдаться недомогание, анемия, сухость кожи, снижение массы тела, слабая иммунная защита. Чтобы избежать развития патологии органов ЖКТ, рекомендуется придерживаться принципов правильного питания, контролировать свое психоэмоциональное состояние и регулярно проходить профилактическое обследование.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Определение кислотности желудочного сока

В лаборатории кислотность желудочного сока определяют титрованием его раствором едкого натра или раствором соли, которая при гидролизе образует щелочную среду с участием индикаторов, меняющих окраску в зависимости от кислотности среды. Разделяют понятия

- *общей кислотности;*
- *свободной кислотности;*
- *связанной кислотности желудочного сока.*

Общая кислотность желудочного сока складывается из свободной и связанной кислотностей плюс кислотность, обусловленная органическими кислотами (молочной, уксусной, масляной и другими) в норме или при патологии.

Свободной соляной кислотой называется соляная кислота, находящаяся в желудочном соке в виде отдельных ионов H^+ и Cl^- .

Связанной соляной кислотой называется соляная кислота, находящаяся в желудочном соке в химически связанном с белками и в недиссоциированном виде.

Для определения общей кислотности к 5 мл желудочного сока добавляют одну каплю 1 % спиртового раствора фенолфталеина. Отметив уровень раствора в мерной пробирке, производят титрацию желудочного сока

до появления красного окрашивания. Количество мл едкого натра, потраченного на титрование, умноженного на 20, будет равно общей кислотности в титрационных единицах или ммоль/л.

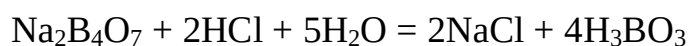
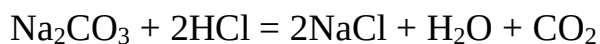
Кислотность желудочного сока выражают или в титрационных единицах (количестве мл 0,01 М раствора едкого натра, необходимого для нейтрализации кислоты в 100 мл желудочного сока) или в ммоль HCl на 1 л желудочного сока. Численно эти значения совпадают. Обычно при титровании используют 5 мл желудочного сока. Поэтому, после титрования, нейтрализующее количество NaOH умножают на 20. Нормальная кислотность желудка: pH = 1,0 — 2,0.

2.2.1.4.1.2. Сущность метода ацидиметрии

Методом ацидиметрии можно, пользуясь титрованным раствором кислоты, проводить количественное определение щелочей или солей, образующих при гидролизе щелочную среду. В методе ацидиметрии в качестве рабочего раствора (титранта) чаще всего используют соляную кислоту, реже - серную, т.к. она в ряде случаев может образовывать с исследуемым веществом осадки, которые будут влиять на точность результатов анализа. Азотная кислота, являясь сильным окислителем, может вступать в побочные реакции, не предусмотренные стехиометрией основного процесса, поэтому в ацидиметрии используется редко, кроме того, её растворы могут частично разлагаться при нагревании и на свету. Растворы HCl и H₂SO₄ нельзя приготовить по точной навеске исходного вещества из-за летучести первого и гигроскопичности второго. Поэтому их готовят разбавлением концентрированных растворов, а затем точный титр устанавливают с помощью другого стандартного раствора.

В ацидиметрии для этих целей используют растворы карбоната натрия Na₂CO₃ (соды) или декагидрата тетрабората натрия Na₂B₄O₇·10H₂O (буры), полученные растворением в соответствующем объёме H₂O рассчитанной навески.

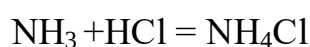
Уравнения протекающих при этом реакций будут иметь вид:



Таким образом, фактор эквивалентности соды и буры в этом случае равен 1/2.

Рабочие растворы кислот (HCl, H₂SO₄) являются устойчивыми и могут храниться без изменения своего количественного и качественного состава продолжительное время.

Стандартизированный раствор соляной кислоты можно использовать для количественного определения оснований и гидролизующих солей. В качестве примера рассмотрим определение NH₃ в водных растворах. Взаимодействие соляной кислоты с аммиаком (в водном растворе) протекает по уравнению реакции:



$$f_{\text{экв}}(\text{NH}_3) = 1, \quad f_{\text{экв}}(\text{HCl}) = 1$$

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

$$n(\text{NH}_3) = n(\text{HCl})$$

Эти величины можно выразить следующим образом:

$$n(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)}; \quad c(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \cdot V(p-p)$$

$m(\text{NH}_3)$ – масса NH₃, г

$M(\text{NH}_3)$ – молярная масса NH₃, г/моль

$c(\text{HCl})$ – молярная концентрация раствора моль/л

$V(p-p)$ – объем раствора HCl, мл.

Таким образом:
$$c(\text{HCl}) = \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)} \cdot V(p-p)$$

Преобразуем данное равенство:

$$\frac{m(\text{NH}_3)}{V(p-p)} = c(\text{HCl}) \cdot M(\text{NH}_3)$$

и отнесем выражение к 1 мл:
$$\frac{c(\text{HCl}) \cdot M(\text{NH}_3)}{1000}, \text{ г/мл}$$

$c(\text{HCl})$ – молярная концентрация раствора соляной кислоты, моль/л, величина, известная для данного определения.

$M(\text{NH}_3)$ – молярная масса NH_3 , равная 17 г/моль. Подставив эти известные величины, можно рассчитать $t(\text{HCl}/\text{NH}_3)$, который также будет иметь постоянное значение. Если при определении аммиака в каком-либо объекте на титрование его раствора израсходовано $V(\text{HCl})$ мл, то в титруемом растворе масса аммиака:

$$m(\text{NH}_3) = T(\text{HCl}/\text{NH}_3) \cdot V(\text{HCl}), \text{ г}$$

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Аммиак в медицине

Наибольшее терапевтическое применение среди всех препаратов аммиака имеет нашатырный спирт, представляющий собой десятипроцентный водный раствор аммиака с характерным запахом. Он вызывает раздражение всех рецепторов слизистых оболочек, а результатом этого становится рефлекторное возбуждение дыхательного и сосудодвигательного центра. По этой причине нашатырный спирт применяется в медицине при обмороках, а также при отравлении алкоголем. На дыхательный центр он действует совсем недолгое время, поэтому если нужна длительная стимуляция дыхания, то не обойтись без применения analeптиков. Большая концентрация аммиака вызывает замедление пульса и остановку дыхания. Также, если подвергаться продолжительному воздействию аммиака в высокой концентрации, то в месте его применения существует риск возникновения некробиотических и воспалительных изменений в тканях.



Аммиак применяется в медицине и благодаря наличию дезинфицирующих свойств. В медицине нашатырный спирт используется в хирургической практике в качестве дезинфицирующего средства для рук.



Аммиак в моче

Аммиак – конечный продукт обмена белков и аминокислот в живом организме. Этот обмен происходит постоянно. С мочой человека ежедневно выводятся аммонийные соли, количество которых в пересчете на ион аммония равно 0,7—1 г. У здорового человека количество аммиака в моче в определенной степени отражает состояние кислотно-щелочного равновесия. При ацидозе количество аммонийных солей в моче увеличивается, а при алкалозе снижается. Однако при заболеваниях почек содержание аммонийных солей может снижаться также и за счет потери пораженной почечной тканью способности образовывать аммиак из глутамина. В этом случае при почечном ацидозе количество аммиака мочи не увеличивается. Аммиак образуется при сокращении мышц, возбуждении нервной ткани. Повышенное выделение аммиака с мочой наблюдается при ацидозах (кроме почечных), значительной потере калия или натрия, первичном альдостеронизме, цистопиелитах. Пониженное выделение аммиака с мочой наблюдается при алкалозах, почечно-тубулярном ацидозе, гиперфункции коры надпочечников.



Ситуационные задачи

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

2. Содержание соляной кислоты в желудочном соке составляет 0,4-0,5% (масс.). Вычислите, сколько мл 0,1 моль/л раствора NaOH израсходовано на титрование 10,00 мл желудочного сока ($\rho = 1,0$ г/мл).
3. Ацетат свинца – $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – применяется при воспалительных заболеваниях кожи. Применяется 0,5% раствор. Рассчитайте массу этого вещества для приготовления 100 мл 0,5% (масс) раствора. Какова массовая доля свинца (%) в этом растворе? $\rho = 1$ г/мл.
-

Тестовые вопросы

1. **Какие значения объемов являются сходящимися в титриметрическом анализе?**
А. 2,51 мл; 10,52 мл; 8,78 мл В. 15,27 мл; 15,22 мл; 15,31 мл
Б. 5,73 мл; 7,02 мл; 15,76 мл Г. 1,07 мл; 5,34 мл; 0,78 мл.
2. **Какая реакция лежит в основе кислотно-основного титрования?**
А. окислительно-восстановительная реакция
Б. реакция нейтрализации
В. реакция образования комплексных соединений
Г. реакция, протекающая с выделением тепла
3. **Какой раствор называется титрованным?**
А. раствор неизвестной концентрации
Б. свежеприготовленный раствор
В. раствор реактива точно известной концентрации
Г. раствор, концентрацию которого нужно определить
4. **Что такое точка эквивалентности?**
А. это точка конца реакции В. это точка начала реакции
Б. взаимодействие двух веществ Г. точка, где объемы равны
5. **На каком законе основаны расчеты в титриметрическом анализе?**
А. закон сохранения массы вещества В. закон эквивалентов
Б. закон разведения Оствальда Г. закон Рауля
6. **Для какой цели применяются пипетки?**
А. для отмеривания точного объема раствора В. для титрования
Б. для приготовления растворов Г. для разбавления раствора
7. **Что такое титр раствора?**
А. это количество граммов растворенного вещества в 1 л раствора
Б. это количество молей растворенного вещества в 1 л раствора
В. это количество молей растворенного вещества в 1 кг раствора

Г. это количество граммов растворенного вещества в 1 мл раствора

8.Какие вещества применяются для определения точки эквивалентности?

А. индикаторы Б. ингибиторы В. промоторы Г. катализаторы

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

А. $HNO_3 + KOH \rightarrow$ В. $NaOH + HCl \rightarrow$

Б. $NH_3 + HCl \rightarrow$ Г. $HCOOH + NaOH \rightarrow$

10. Что называется кривой титрования?

А. значение pH , при котором 50% индикатора находится в молекулярной, а 50% в ионной форме

Б. значение интервала pH раствора, при котором окраска индикатора переходит из одной формы в другую;

В. графическое изменение pH раствора при титровании;

Г. резкое изменение pH раствора вблизи точки эквивалентности от одной капли рабочего раствора;

2.2.1.4.2.Методы окислительно-восстановительного титрования (методы оксидиметрии)

Оксидиметрия - это метод объемного анализа, в основе которого лежат окислительно-восстановительные реакции. При помощи титрованных растворов окислителей определяют количественное содержание восстановителей и наоборот. Окислительно-восстановительные реакции широко распространены в природе. Большинство химических реакций, лежащих в основе процессов жизнедеятельности, являются окислительно-восстановительными. По окислительно-восстановительному механизму работают многочисленные ферменты - цитохромы, каталаза, пероксидаза и др. В биохимическом и клиническом анализе, медицинских и санитарногигиенических исследованиях широко применяются аналитические методы, основанные на окислительно-восстановительных реакциях. В качестве рабочих растворов в оксидиметрии применяют растворы

окислителей: KMnO_4 , I_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др., восстановителей: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, SnCl_2 , NaAsO_2 и др.

В зависимости от природы окислителя или восстановителя, применяемого в рабочем растворе, метод оксидиметрии подразделяется на:

- метод перманганатометрии;
- метод йодометрии;
- метод хроматометрии;
- метод броматометрии и др.

В данном курсе объемного анализа излагаются два метода: перманганатометрия и йодометрия.

Реакции окисления-восстановления протекают сложнее, чем ионообменные реакции. Реакции окисления-восстановления, на основе которых осуществляется количественный анализ, должны отвечать следующим требованиям:

- реакция должна протекать в нужном направлении и быть практически необратимой;
- не должно протекать побочных реакций;
- реакции должны протекать с достаточной скоростью.

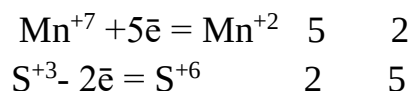
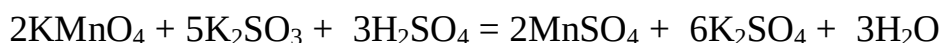
Очень часто скорость реакции повышают искусственно. Ее можно увеличить повышением температуры, концентрации реагирующих веществ, изменением pH раствора и применением катализатора. Учитывая свойства веществ, в каждом анализе создают условия для достижения необходимой скорости реакции.

Индикаторы, применяемые в методах оксидиметрии, различны. Часто это органические вещества, которые сами являются окислителями или восстановителями. Подобные индикаторы, называемые редокс-индикаторами, легко переходят из окисленной формы в восстановленную и обратно, причем обе формы имеют различную окраску. К таким индикаторам относятся дифениламин, окисленная форма которого сине-фиолетовая, а восстановленная бесцветная, метиловый синий (окисленная форма зеленоватоголубая, восстановленная бесцветная) и др. Кроме того, для некоторых реакций имеются специфические реактивы, изменяющие окраску в эквивалентной точке данного титрования. Например, таким индикатором является крахмал, образующий с йодом адсорбционное соединение синего цвета. В некоторых случаях возможно титрование без индикатора, если окраска рабочего раствора достаточно яркая и резко изменяется в результате реакции. Примером может служить титрование с помощью раствора перманганата калия, раствор которого малинового цвета.

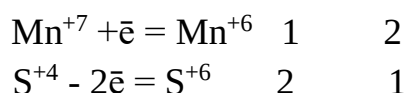
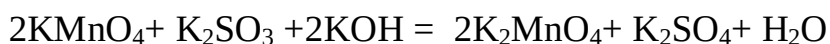
2.2.1.4.2.1. Сущность метода перманганатометрии

Перманганатометрией называют метод объемного анализа, при котором рабочим раствором служит раствор перманганата калия KMnO_4 . В основе метода перманганатометрии лежат реакции окисления, производимые раствором перманганата калия KMnO_4 , т.е. рабочим раствором – титрантом является перманганат калия. Окисление может производиться в кислой, нейтральной и щелочной средах. Процесс во всех трех случаях протекает различно.

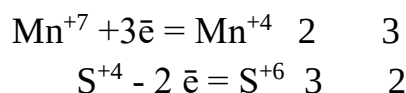
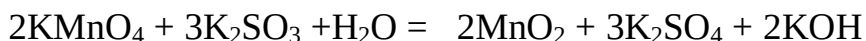
Окисление в кислой среде. В этом случае марганец со степенью окисления +7 восстанавливается до степени окисления +2, причем образуется соль марганца, соответствующая взятой кислоте. Например, если в качестве восстановителя взят FeSO_4 реакция идет по уравнению



При окислении в сильно щелочной среде марганец со степенью окисления +7 восстанавливается до манганата калия со степенью окисления +6.



Окисление в нейтральной среде сопровождается образованием диоксида марганца, т.е. марганец со степенью окисления +7 переходит в марганец со степенью окисления +4



В методе перманганатометрии практически всегда анализ проводят в кислой среде, так как в кислой среде окислительная способность перманганата значительно выше, чем в нейтральной и щелочной и в результате окислительно

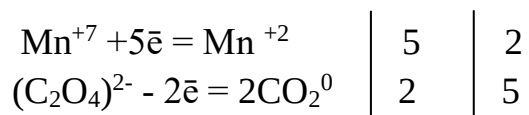
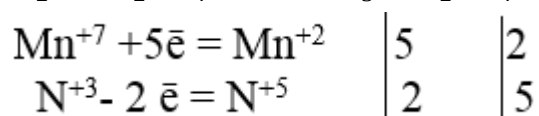
– восстановительной реакции малиново – фиолетовая окраска иона MnO_4^- переходит в бесцветный Mn^{2+} . В нейтральной или щелочной среде выпадает в осадок темно - бурый диоксид или образуется манганат калия зеленого цвета, присутствие которых в растворе затрудняет определение точки эквивалентности. Из кислот лучше всего использовать серную кислоту. В процессе титрования анализируемого раствора малиново-фиолетовая окраска раствора перманганата обесцвечивается. Однако после достижения точки эквивалентности первая же избыточная капля раствора KMnO_4 окрашивает титруемую жидкость в бледно - малиновый цвет. Индикатором в данном случае является сам перманганат калия. Поэтому при перманганатометрических определениях посторонние индикаторы не добавляют.

Эквивалентом окислителя или восстановителя называется реальная или гипотетическая частица, которая может принять или отдать один электрон в окислительно – восстановительной реакции. Вычисление молярной массы эквивалента окислителей и восстановителей исходит из числа электронов, приобретаемых или теряемых одной молекулой окислителя или восстановителя. Следовательно, для определения эквивалентной молярной массы окислителя (восстановителя) необходимо его молярную массу разделить на число электронов, приобретаемых (теряемых) одной молекулой окислителя (восстановителя). Следовательно, в кислой среде эквивалентная молярная масса перманганата калия равна $M(\text{KMnO}_4)/5 = 158/5 = 31,6 \text{ г/моль}$. В нейтральной среде эквивалентная молярная масса перманганата калия равна $M(\text{KMnO}_4)/3 = 158/3 = 52,7 \text{ г/моль}$. В щелочной среде $M(\text{KMnO}_4)/1 = 158 \text{ г/моль}$.

Метод перманганатометрии используют не только для количественного определения восстановителей, но и окислителей. Количество *восстановителей* определяют путем *прямого титрования* рабочим раствором KMnO_4 . Для определения *окислителей* пользуются способом *обратного титрования*, т.е. к анализируемому раствору окислителя приливают заведомый избыток вспомогательного раствора восстановителя с известным титром; затем остаток восстановителя оттитровывают раствором KMnO_4 и делают расчет. Например, при определении молярной концентрации эквивалента и титра раствора нитрита натрия пользуются методом обратного титрования. Для этого к подкисленному раствору перманганата калия, взятому в избытке, добавляют точный объем раствора нитрата натрия и

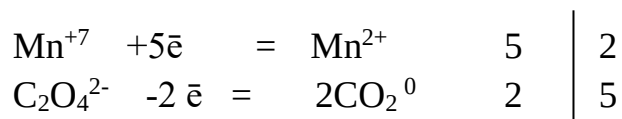
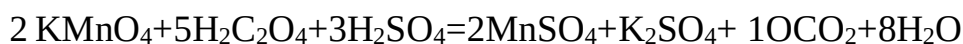


избыток перманганата калия оттитровывают стандартным раствором щавелевой кислоты по реакции:



Индикатором в методе перманганатометрии служит сам раствор KMnO_4 . При титровании ион Mn^{+7} , входящий в состав KMnO_4 и имеющий малиново-фиолетовую окраску восстанавливается до почти бесцветного Mn^{2+} . Пока в определяемом растворе есть восстановитель, прибавляемый из бюретки перманганат будет обесцвечиваться. Как только восстановитель прореагирует полностью, первая лишняя капля KMnO_4 окрасит раствор в бледно малиновый цвет, что говорит о окончании реакции и достижении точки эквивалентности.

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



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

$$M(1/5 \text{KMnO}_4) = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г/моль}$$

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

$$M(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{126,07}{2} = 63,03 \text{ г/моль}$$

По сравнению с другими методами окислительно-восстановительного титрования метод перманганатометрии отличается рядом достоинств:

- раствор KMnO_4 даже при концентрации его, равной 0,01 н., окрашивает в конце титрования 50 мл раствора в отчетливый розовый цвет. Поэтому титрование можно проводить, не прибегая к использованию индикаторов по появлению розовой окраски при прямом титровании или по её исчезновению при обратном;
- титрование перманганатом можно осуществлять в кислой и щелочной средах;
- перманганат имеет очень высокий окислительно-восстановительный потенциал (в кислой среде $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = + 1,51 \text{ В}$). Поэтому многие вещества, которые невозможно оттитровать более слабыми окислителями, можно определять методом перманганатометрии.

Применение метода перманганатометрии в медицине

Методы оксидиметрии широко применяются в клиническом и санитарно-гигиеническом анализе. В клинических исследованиях метод перманганатометрии используется для определения мочевой кислоты в моче, ферментов каталазы, пероксидазы, Ca^{2+} в кровяной сыворотке, сахара в крови, в санитарно - гигиенических исследованиях для определения так называемой окисляемости воды, то есть определения количества KMnO_4 , необходимого для окисления органических веществ в сточных водах.

Окислительные свойства KMnO_4 используются в медицинской практике при применении его в качестве антисептического средства наружно в водных растворах для промывания ран 0,1 – 0,5%(масс), для полоскания рта и горла- 0,01 – 0,1%(масс.) для промывания желудка при отравлениях 0,02 – 0,1%(масс).

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Оксалурия

Оксалурия — это выделение с мочой оксалатов, солей щавелевой кислоты, в больших количествах. В организме оксалаты образуются в процессе обмена веществ: 40% из аминокислот (серина, глицина, оксипролина), 20% в

результате метаболизма аскорбиновой кислоты, 15% поступает с пищей. Оксалаты выводятся из организма только путем экскреции, вместе с мочой. Избыток данных солей неизбежно приводит к развитию сначала микрокристаллурии, а затем к формированию оксалатных камней. Норма щавелевой кислоты (оксалата) в суточной моче: 20 – 50 мг/сут. У людей с нарушением обмена щавелевой кислоты, за сутки выделяется около 1000 мг этой кислоты, в то время как у здоровых людей 15 - 40 мг/день. Кристаллы оксалатов встречаются в кислой и щелочной моче. В организме щавелевая кислота образует кристаллы (оксалатов кальция) в мочевыводящих путях и других органах (лёгких, суставах, головном мозге, щитовидной железе). Кристаллы вызывают повреждение тканей организма, сопровождающееся при этом острыми болями и развитием воспалительного процесса. Выявлено, что 80% почечных камней образуется из оксалата кальция. При оксалурии наблюдается слабость, рези в животе, расстройство желудка, жжение слизистых оболочек (ротовой полости, горла и носовых пазух). Так как кристаллы оксалата обладают раздражающим и травмирующим действием на слизистую оболочку уретры и других мочевыводящих органов, человек может ощущать боль в боку, нижней части живота, болезненность при мочеиспускании, появление крови в моче. У детей наблюдается абдоминальный синдром, артериальная гипотония, усиленная потливость, клинические признаки аллергических и псевдоаллергических реакций. Наблюдается уменьшение объема мочи в течение суток и насыщенный ее характер. В нормальном кишечнике большинство оксалата связывается с кальцием и выводится в виде нерастворимых соединений. Этот процесс может быть нарушен в результате низкого содержания кальция из-за снижения его употребления с пищей. При употреблении большого количества жира с пищей жирные кислоты связывают кальций. При этом недостаток кальция оставляет открытыми межклеточные пространства для свободного проникновения избытка оксалатов в кровотоки.



Наибольшее количество щавелевой кислоты содержится в следующих продуктах: какао и шоколад, ревень, щавель, укроп, инжир, цитрусовые, свекла, селера, шпинат, петрушка, портулак, а также бульоны (экстрактивные вещества) и желатин. Также содержат щавелевую кислоту морковь, свекла, лук, брюссельская капуста, зеленая фасоль, цикорий. Мало содержится щавелевой кислоты в тыкве, баклажанах, батате, брокколи, горохе, кукурузе, зерновых, капусте белокочанной, картофеле, малине, огурцах, ежевике, помидорах, сладком перце, спарже, чернике, зеленом луке, молочные продукты, мясо, хлеб. Не содержат щавелевую кислоту грибы, арбузы, дыни, абрикосы, яблоки. Способы снижения концентрации оксалатов в моче:

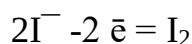


1. Достаточное употребление воды.
2. Ограничение в рационе продуктов с содержанием щавелевой кислоты.
3. Есть достаточно продуктов, содержащих кальций; когда количество кальция и количество оксалатов в пище уравновешено, приводит к выпадению оксалата кальция в пищеварительном тракте, уменьшая поступления оксалатов в организм на 97%.
4. Снизить потребление жира для предотвращения усиленного всасывания солей щавелевой кислоты.
5. Уменьшить употребление соли.
6. Применять антибиотики только по показаниям.
7. При обнаруженных оксалатовых камнях ежедневная доза витамина B6 должна составлять 10—20 мг, а магния 250-500 мг.
8. Очень эффективны при оксалурии минеральные воды с содержанием натриевых солей, гидрокарбонатов.
9. Народная медицина утверждает, что в отдельных случаях отвары некоторых растений способны растворять оксалаты и выводить соли. В

числе этих растений называются спорыш, укроп, кукурузные рыльца, хвощ полевой, лист земляники, мята перечная, золотая розга.

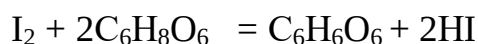
2.2.1.4.2.2. Сущность метода йодометрии

Йодометрическое титрование основано на реакциях восстановления йода до йодид-ионов и окисления йодид-ионов до йода:

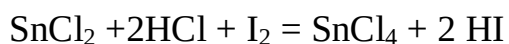


Свободный йод I_2 является относительно слабым окислителем, а ион йода I^- сильным восстановителем. С помощью рабочего раствора йода, можно определить *количество различных восстановителей*, окислительно-восстановительный потенциал которых меньше потенциала системы $\text{I}_2/2\text{I}^-$ (прямое титрование). Используя растворы йодидов, например, KI , можно определять *количество окислителей*, окислительный потенциал которых выше, чем потенциал системы $\text{I}_2/2\text{I}^-$ (метод замещения).

Окисление восстановителей производят прямым *титрованием* раствора восстановителя рабочим раствором йода. Примером может служить определение аскорбиновой кислоты, которая реагирует с I_2 по уравнению:

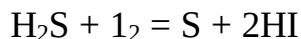


Аналогичным образом можно определить количество SnCl_2 , Na_2SO_3 , H_3AsO_3 и других восстановителей[^]

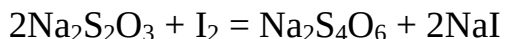


Однако йодометрическое определение восстановителей прямым титрованием рабочим раствором йода не находит широкого применения. Гораздо чаще их определяют *обратным титрованием* или *титрованием по остатку*. Для этого к раствору, содержащему восстановитель, прибавляют в

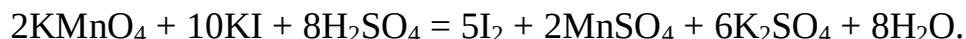
избытке рабочий раствор I_2 , как это делают, например, при определении содержания сероводорода в сероводородной воде:



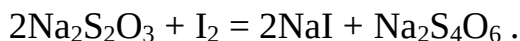
Остаток I_2 оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия. $Na_2S_2O_3$ по реакции:



Наиболее широкое применение иодометрический метод находит для определения количества окислителей по *методу замещения*. Так определяют количество $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Cu^{2+} , Fe^{3+} , ClO^- и др. Например, при определении количества $KMnO_4$ к раствору перманганата в кислой среде приливают раствор KI (который является вспомогательным раствором), причем выделяется I_2 , количество которого эквивалентно содержанию $KMnO_4$, (первая стадия):

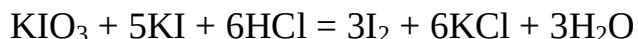


Выделившийся йод оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия (вторая стадия):



Осуществить такое определение непосредственно титрованием окислителей раствором KI невозможно, т.к. не удастся заметить окончание образования I_2 , резкого изменения внешнего вида раствора не наблюдается. Прямое титрование окислителей раствором тиосульфата натрия также невозможно, потому что реакция протекает очень сложно и образуется смесь продуктов неопределенного состава, вследствие чего нельзя произвести расчет.

Кроме окислителей и восстановителей методом йодометрии можно определять количество сильных кислот. Определение их основано на том, что в нейтральной среде KI и KIO_3 не взаимодействуют, но если к смеси $KI + KIO_3$ добавить кислоту, то идет выделение свободного иода по уравнению:



Из уравнения реакции следует, что кислота участвует в реакции и количество выделившегося йода эквивалентно количеству имевшейся в растворе кислоты.

Индикаторы метода йодометрии

Точку эквивалентности в методе йодометрии можно определить по появлению или исчезновению I_2 , водный раствор которого в присутствии KI довольно интенсивно окрашен в желто-коричневый цвет (комплекс KI_3). Однако гораздо более точные результаты получаются при введении индикатора - раствора крахмала. Крахмал с I_3^- образует адсорбционное соединение темно-синего цвета. Раствор йода в присутствии крахмала приобретает синюю окраску. Следовательно, если раствор восстановителя титровать раствором йода, то после окончания реакции раствор в присутствии крахмала от одной лишней капли йода окрасится в синий цвет. Если же к раствору йода в присутствии крахмала добавить восстановитель, то конец реакции может быть обнаружен по исчезновению синей окраски.

При непосредственном титровании восстановителей, например, $SnCl_2$, Na_2HAsO_3 и др., крахмал прибавляют *перед началом титрования*. При обратном титровании восстановителей, а также при определении окислителей и кислот по методу замещения крахмал прибавляют к реакционной смеси *в конце титрования*, когда раствор из бурого станет бледно-желтым. Иначе крахмал будет адсорбировать большие количества йода и медленно его отдавать в раствор, вследствие чего будет затрачен избыток тиосульфата натрия и искажены результаты титрования.

Метод йодометрии имеет следующие достоинства:

- большая точность по сравнению с другими методами окислительно-восстановительного титрования.
- растворы йода окрашены, и титрование можно проводить без индикатора. Желтая окраска ионов I_3^- при отсутствии других окрашенных продуктов отчетливо видна при очень малой концентрации ($5 \cdot 10^{-5} \text{ н.}$).
- йод хорошо растворяется в органических растворителях, поэтому метод широко применяется для титрования в неводных средах.

Метод йодометрии имеет следующие недостатки:

- свободный йод летуч и при нагревании летучесть его увеличивается. Чувствительность крахмала как индикатора (адсорбция) с повышением температуры понижается. Поэтому титрование следует вести на холоду;
- йод реагирует со щелочами согласно уравнению:



Поэтому иодометрические определения нельзя проводить в сильно-щелочной среде. Результат анализа при этом не может быть точным;

- реакции, протекающие при иодометрических определениях, являются не очень быстрыми. Для увеличения скорости реакции иодида калия с окислителем берется избыток серной кислоты и иодида. Реакционной смеси дают постоять 5-6 мин;
- конец титрования устанавливают по исчезновению (или появлению) синей окраски, присущей крахмалу в присутствии свободного йода.

Применение метода йодометрии в медицине

Метод йодометрического титрования широко применяются в клиническом, санитарно-гигиеническом анализе, анализе лекарственных препаратов. В клиническом анализе метод используется для определения сахара в крови, свободного хлора в воде и активного хлора в хлорной извести. Этим методом определяют содержание альдегидной и кетонной групп, ацетона, хинона, антипирина, пероксида водорода, меди(II), нитритов в растворах, количественное содержание аскорбиновой кислоты и др.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Болезнь «Цинга»

Витамин С (аскорбиновая кислота) – это водорастворимое биологически активное органическое соединение, является мощным антиоксидантом. Он не синтезируется в организме человека и накапливается в тканях в минимальных количествах, поэтому его запасы должны постоянно пополняться с пищей. Основными источниками аскорбиновой кислоты являются растительные

продукты: шиповник, черная смородина, цитрусовые, зеленые овощи (особенно брокколи), томаты, картофель, перец.

Витамин С является коферментом многих метаболических процессов. Он принимает участие в образовании коллагена, биосинтезе карнитина,

всасывании железа. Кроме того, аскорбиновая кислота необходима для заживления ран и роста тканей, для реализации функции надпочечников, секреции гормонов и интерферонов, метаболизма фолиевой кислоты, тирозина, фенилаланина. Она повышает всасываемость железа, уменьшает концентрацию холестерина в крови и способствует снижению высокого артериального давления. Аскорбиновая кислота помогает укреплению защитных свойств организма, усиливает иммунный ответ при инфекционных заболеваниях. Витамин С является немаловажным фактором в профилактике онкологических заболеваний, в частности – злокачественных опухолей органов пищеварительного тракта, мочевыделительной и репродуктивной системы. Витамин С замедляет процесс старения организма, снижает интоксикацию организма у алкоголиков и наркоманов, предотвращает окисление холестерина и отложение его на сосудистых стенках, оказывая таким образом антиатеросклеротическое воздействие. Недостаток витамина С приводит к заболеванию цинга. *Цинга* – заболевание, причиной которого является полное отсутствие или недостаточное поступление в организм человека витамина С (аскорбиновой кислоты). Заболеванию подвержены как мужчины, так и женщины, чаще в пожилом возрасте. Данное заболевание в основном диагностируется среди крайне бедных и ведущих асоциальный образ жизни людей. Это связано с отсутствием должного питания, необходимого для насыщения организма тем количеством витамина С, которое требуется для нормального функционирования. Симптомами заболевания являются



снижение иммунитета, повышенная кровоточивость десен, патологическая подвижность и потеря зубов, легкое возникновение гематом, медленное заживление порезов и царапин, вялость и снижение мышечного тонуса, выпадение волос.

В лечении цинги основным препаратом является аскорбиновая кислота, которая назначается с целью восполнения запасов организма. После насыщения организма необходимым количеством витамина С происходит устранение симптомов заболевания. Средняя суточная доза витамина С,

необходимая для нормального функционирования организма, составляет 70 – 100 мг. Важно отметить, что люди, имеющие пристрастие к курению, имеют повышенную потребность в аскорбиновой кислоте, так как одна выкуренная сигарета способна разрушить до 25 мг витамина С.

Ситуационные задачи

1. В медицине препараты железа, в частности $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ применяют для лечения гипохромной /железодефицитной / анемии различной этиологии. Доза для взрослых 0,3-0,5г препарата 3-4 раза в день. Рассчитайте массу железа в одной таблетке медицинского препарата «таблетки БЛО», содержащей 0,28г. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Какой концентрации следует приготовить раствор KMnO_4 , чтобы проанализировать раствор, полученный растворением этой таблетки в мерной колбе на 100,0 мл? Каков титр полученного раствора?

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

Тестовые вопросы

1. Какой индикатор используют в методе перманганатометрии?

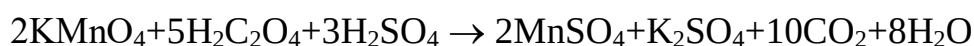
А. метилоранж Б. фенолфталеин В. крахмал Г. не используется

2. Какую роль выполняет KMnO_4 в окислительно-восстановительных реакциях?

А. окислитель В. окислитель и восстановитель

Б. восстановитель Г. и не окислитель и не восстановитель.

3. Определите молярную массу эквивалента щавелевой кислоты в данной реакции:



А. $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

Б. $M(1/4 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

В. $M(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

Г. $M(1/3 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

4. Какие свойства проявляет H_2O_2 в химических реакциях?

А. окислитель

В. и окислитель, и восстановитель

Б. восстановитель

Г. донор протонов

5. Количество каких веществ определяется методом прямого титрования в методе йодометрии?

- А. окислителей В. окислителей и восстановителей
Б. восстановителей Г. правильного ответа нет

6. Количество каких веществ определяется методом замещения в методе йодометрии?

- А. окислителей В. окислителей и восстановителей
Б. восстановителей Г. правильного ответа нет

7. В каком органе накапливается йод?

- А. в костях В. в щитовидной железе
Б. в печени Г. в поджелудочной железе

8. Какая концентрация раствора йода применяемого в медицине?

- А. 2%; Б. 5%; В. 10%; Г. 8%

9. Какую функцию выполняет молекулярный йод?

- А. окислитель В. слабый окислитель
Б. восстановитель Г. слабый восстановитель

10. Какую функцию выполняет ион иода?

- А. окислитель В. слабый окислитель
Б. восстановитель Г. слабый восстановитель



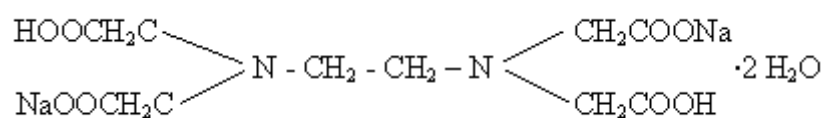
2.2.1.4.3. Методы комплексонометрического титрования (метод комплексонометрии)

Методы комплексонометрического титрования широко применяются в медико-биологических исследованиях при проведении клинических, санитарно-гигиенических анализов, анализе фармацевтических и лекарственных препаратов. Метод позволяет определять практически все катионы металлов и многие анионы. Разработаны методики определения более 80 элементов. В живых организмах этим методом определяют присутствие кальция, магния и др. катионов в биологических жидкостях, органах. В санитарно-гигиеническом анализе его используют для установления общей жесткости воды.

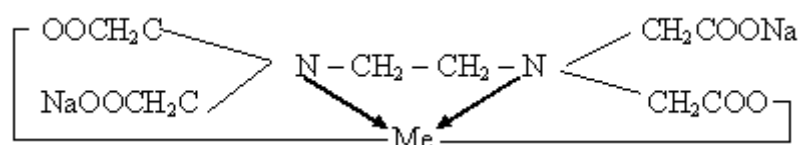
Комплексонометрия (трилонометрия) — титриметрический метод, основанный на реакциях образования комплексных

соединений ионов металлов с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) и другими аминополикарбонowymi кислотами (комплексонами). Большинство ионов металлов взаимодействуют с комплексонами практически мгновенно с образованием растворимых в воде малодиссоциированных соединений постоянного состава. Наиболее часто применяется динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, также известная как *комплексон III* или *трилон Б*, которая образует комплексы с катионами металлов в молярном соотношении 1:1, что упрощает расчет концентраций определяемых элементов. Для краткости в формулах соответствующий анион записывают как γ^4 , тогда комплексон III можно записать как $\text{Na}_2\text{H}_2\gamma \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Комплексон III – ЭДТА – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты или трилон Б имеет следующую формулу:



Внутрикомплексные соединения комплексона III с ионами металлов образуются за счет замещения ионов водорода карбоксильных групп и образования координационной связи с атомами азота.



Комплексон III образует со многими катионами металлов достаточно прочные и растворимые в воде внутрикомплексные соединения, что позволяет его использовать для их количественного определения. Устойчивые комплексы большинство металлов образуют в щелочной среде, для этого к раствору с анализируемым образцом добавляют аммиачный буфер, но некоторые элементы, например, железо (Fe III), можно титровать и в кислой среде.

Классификация методов комплексонометрического титрования

Как и большинство титриметрических методов, комплексонометрию можно проводить прямым, обратным или заместительным титрованием.

В случае *прямого титрования* первоначальное окрашивание раствора вызвано взаимодействием индикатора с металлом. В дальнейшем сильный комплексообразователь трилон Б вытесняет индикатор, образуя с металлом более устойчивый комплекс. В ходе этого взаимодействия наблюдается изменение окраски раствора. Титрант добавляется до получения устойчивой окраски, что говорит о присутствии в растворе свободного Трилона Б.

Метод *обратного титрования* подразумевает добавление избытка комплексона к раствору. Непрореагировавшую часть ЭДТА оттитровывают солью цинка или магния. Зная первоначально добавленный объем ЭДТА и вычтя из него количество оттитрованного избытка, можно вычислить содержание металла, вступившего во взаимодействие с комплексом. Этот способ предпочтителен для элементов, которые медленно взаимодействуют с Трилоном Б, для которых сложно подобрать индикатор. Металлы в нерастворимых в воде солях тоже определяют обратным титрованием. Кроме того, если индикатор образует более прочный комплекс с металлом, чем титрант, то обратное комплексонометрическое титрование поможет определить его содержание.

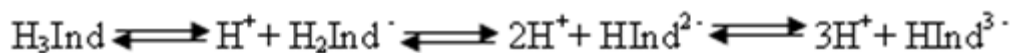
При *заместительном титровании* к образцу добавляют комплексы металлов, которые легко вытесняются определяемыми металлами в образце. Избыток добавленного раствора оттитровывается стандартным раствором ЭДТА.

Индикаторы метода комплексонометрического титрования

Точку эквивалентности в методе определяют с помощью металл-индикаторов. Индикатор подбирают в зависимости от титруемого элемента, исходя из типа и условия титрования. Для анализа катионов металлов наиболее универсален индикатор Эриохром черный Т, который применяется для количественного определения Mg^{2+} ; Ca^{2+} ; Zn^{2+} ; Cd^{2+} ; Pb^{2+} ; Mn^{2+} . Широкий спектр элементов можно определять с помощью Ксиленолового оранжевого, в том числе редкоземельные элементы, висмут и Fe^{3+} . Также в комплексонометрическом титровании используют такие индикаторы, как: пирокатехиновый фиолетовый, мурексид, кальцес, хромовый темно-синий, бериллон II, кальцион, кальцеин и другие.

Индикаторы, используемые в методе комплексонометрического титрования называют металлоиндикаторами. Они являются органическими красителями, образующими с катионами металлов окрашенные комплексные соединения, менее прочные, чем комплексы тех же катионов с комплексом

III. Например, индикатором при определении ионов кальция и магния является слабая органическая кислота эриохром черный Т, которая в растворе диссоциирует:



pH < 3 – красный; pH 7-11 – синий; pH > 12 – желто-оранжевый.

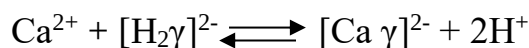
При титровании солей металлов комплексоном III в присутствии эриохрома черного Т протекают следующие реакции:

1. При pH = 10 эриохром черный Т образует с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} окрашенный вишнево-красный комплекс:



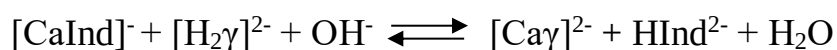
вишнево-красный

2. При титровании солей кальция и магния комплексоном III ионы металлов в последующем образуют бесцветные прочные комплексы:



бесцветный

3. Когда все свободные ионы кальция и магния будут связаны комплексоном III в прочные комплексы, последний будет связывать эти катионы из малопрочных комплексов CaInd^- , MgInd^- в очень прочные комплексы $[\text{Ca}\gamma]^{2-}$, $[\text{Mg}\gamma]^{2-}$:



вишнево-красный

бесцветный синий

В эквивалентной точке раствор изменит вишнево-красную окраску на синюю с зеленоватым оттенком.

Применение метода комплексонометрии в медицине

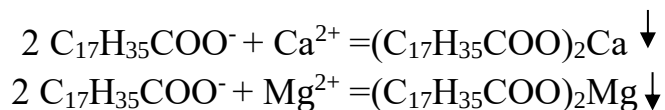
Метод комплексонометрического титрования широко применяется в медико-биологических исследованиях. Этот метод необходим для количественного определения в живых организмах кальция, магния и многих микроэлементов. Комплексонометрию применяют также при анализе лекарственных препаратов. Методы комплексонометрического титрования особенно важны при определении содержания Ca и Mg при анализе воды на жесткость. В биологии и медицине комплексоны применяют не только в аналитических целях. Их используют как стабилизаторы при хранении крови,

так как они связывают ионы металлов, катализирующие реакции окисления. Имеются сведения об успешном применении комплексонов для растворения камней, образующихся в почках, печени и желчном пузыре. Реакции комплексобразования с использованием в качестве лигандов комплексонов используются в медицине для лечения отравлений тяжелыми металлами путем выведения их из организма в виде растворимых комплексных соединений.

2.2.1.4.3.1. Жесткость воды и способы ее устранения

В природе чистая вода не встречается: она всегда содержит большое количество солей кальция и магния. Жесткость воды – совокупность свойств, обусловленных содержанием в воде катионов кальция Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Если концентрация этих катионов велика, то воду называют жесткой, если мала – мягкой. Именно они придают специфические свойства природным водам. При стирке белья жесткая вода ухудшает качество тканей и требует повышенной затраты мыла, которое расходуется на связывание катионов Ca^{2+} и Mg^{2+}



и пена образуется лишь после полного освобождения этих катионов. Правда некоторые синтетические моющие средства хорошо моют и в жесткой воде, так как их кальциевые и магниевые соли легко растворяются.

В жесткой воде с трудом развариваются пищевые продукты, а сваренные в ней овощи невкусны. Очень плохо заваривается чай и вкус его теряется. В то же время в санитарно – гигиеническом отношении эти катионы не представляют опасности, хотя при большом содержании катионов магния Mg^{2+} вода горьковата на вкус и оказывает послабляющее действие на кишечник человека.

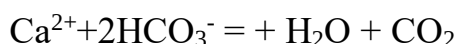
Жесткая вода непригодна для использования в паровых котлах: растворенные в ней соли при кипячении образуют на стенках котлов слой накипи, который плохо проводит теплоту. Это вызывает перерасход топлива, преждевременный износ котлов, а иногда, в результате перегрева котлов и аварии. Жесткость воды вредна для металлических конструкций, трубопроводов, кожухов охлаждаемых машин.

Катионы кальция Ca^{2+} обуславливают кальциевую жесткость, а катионы магния Mg^{2+} - магниевую жесткость воды. Общая жесткость складывается из кальциевой и магниевой, т.е. из суммарной концентрации в воде катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Различают жесткость *карбонатную* (временную) и *некарбонатную* (постоянную). Карбонатной называется жесткость, присутствием той части катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в воде гидрокарбонатным ионам HCO_3^- . Иными словами, карбонатная жесткость

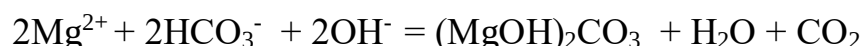


вызвана присутствием гидрокарбонатов кальция и магния. При кипячении гидрокарбонаты разрушаются, а образующиеся малорастворимые карбонаты выпадают в осадок, и общая жесткость уменьшается на значение карбонатной жесткости.

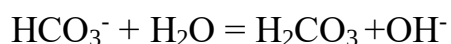
Поэтому карбонатную жесткость называют также временной жесткостью. При кипячении катионы кальция Ca^{2+} осаждаются в виде карбоната кальция:



а катионы магния Mg^{2+} - в виде основного карбоната или в виде гидроксида магния (при $\text{pH} > 10,3$):



(гидроксид-ионы OH^- образуются за счет взаимодействия ионов HCO_3^- с водой:



Остальная часть жесткости, сохраняющаяся после кипячения воды, называется некарбонатной. Она определяется содержанием в воде сульфатов, нитратов и хлоридов кальция и магния. При кипячении эти соли не удаляются, а поэтому некарбонатную жесткость называют также постоянной жесткостью. Количественно жесткость воды характеризуется степенью жесткости. Степень жесткости воды выражается по-разному. В нашей стране её выражают числом миллиэквивалентов (мэкв) катионов Ca^{2+} или катионов Mg^{2+} , содержащихся в 1л воды. Так как 1 мэкв жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л катионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л катионов Mg^{2+} , то

согласно определению, общую жесткость воды Ж (в мэкв/л) можно вычислить по формуле

$$Ж = \frac{[Ca^{2+}]}{20,04} + \frac{[Mg^{2+}]}{12,16}$$

где $[Ca^{2+}]$ $[Mg^{2+}]$ – концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , мг/л.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Основы хелатотерапии

Загрязнение окружающей среды обусловлено во многом присутствием ионов тяжелых металлов: Hg^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+6} , Cu^{+2} . Ионы тяжелых металлов попадают в организм с воздухом, водой, пищей. Распределение ионов металлов в биосредах определяется как прочностью образующихся комплексов металлов с лигандами, так концентрациями этих лигандов. Поступление, метаболизм, накопление и выделение катионов металлов регулируется специальной системой элементарного гомеостаза.



Нарушение металлолигандного гомеостаза возможно из-за поступления катионов токсичных металлов, из-за дефицита или избытка катионов биометаллов и т.д.

Для поддержания металлолигандного гомеостаза и выделения из организма ионов

токсичных металлов в медицине сложилось специальное направление, имеющее отношение к использованию комплексонов для связывания металло-лигандного баланса – *хелатотерапия*.

Хелатотерапия – это лечение, основанное на введении в организм *антидотов (комплексонв)* с целью образования устойчивых хелатных соединений с ионами тяжелых металлов. Для выведения из организма иона токсического элемента в организм вводят лиганды, которые образуют более устойчивые комплексы с последними. Лиганды, применяемые в хелатотерапии называются антидотами (противоядие). Они содержат

множество различных функциональных групп, которые способны образовывать с ионами неорганогенных элементов устойчивые пяти- и шестичленные хелаты. В качестве антидотов в медицине применяют унитиол, БАЛ – британский антилуизин – 1,2-дитиопропанол, трилон А – этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), трилон Б – натриевая соль ЭДТА, димеркаптоянтарная кислота, пеницилламин, ауринтрикарбоновая кислота, тетацин – кальциево-натриевая соль ЭДТА.

Например, фермент карбоангидраза содержит в активном центре ион цинка. При попадании в организм ионы Cd^{2+} с ферментом карбоангидразой образуют более устойчивое комплексное соединение, и поэтому вытесняют ион Zn^{2+} , входящий в состав фермента из организма. В результате фермент полностью теряет активность. Для выведения из организма токсичного иона Cd^{2+} необходимо ввести в организм лиганд (антидот), который с ионом Cd^{2+} образует более устойчивое, растворимое комплексное соединение и выводится из организма с мочой.

Каждый антидот действует на определенную группу металлов. *Унитиол* связывает ионы ртути (II), *БАЛ* связывает ионы свинца (II), *трилон А* используют при отравлении ионами цинка, кальция, кадмия, *трилон Б* используют при отравлении ионами цинка, кальция, кадмия, *тетацин* используют при отравлении ионами свинца, кадмия, ртути. Комплексоны используют при лечении различных металл-избыточных состояний: при радиоактивных излучениях (накапливается торий), токсикозах, психических заболеваниях (избыток лития), врожденных ферментопатиях (болезнь Вильсона – Коновалова).

В некоторых случаях для выделения из организма тяжелых металлов используют макроциклические лиганды, например, криптанды. Преимущество этих антидотов заключается в том, что они образуют устойчивые комплексные соединения с определенными металл-ионами, т.е. их действие избирательно. Например, антидот криптанд с биоактивными ионами Zn^{2+} и Ca^{2+} не образует комплексные соединения, а с ионами неорганогенных элементов, такими как Cd^{2+} , As^{3+} , образует очень устойчивые комплексные соединения и выводит их из организма.

В медицине для лечения отравлений, вызванных увеличением в организме количества ионов неорганогенных элементов, возможно применение одновременно двух и более различных антидотов.

Ситуационные задачи

1. При гипертонических кризах вводят внутримышечно или внутривенно 10-20мл 20-25% (мас.) раствора сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте объем раствора 0,5235 моль/л комплексона III, израсходованного на титрование 2,00 мл 20% (масс.) раствора этого вещества.
 $\rho(\text{MgSO}_4) = 1,235 \text{ г/мл}$
 2. В медицинской практике широко применяется раствор хлорида кальция – $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ при различных патологических состояниях. Определение иона кальция в нем проводят комплексометрическим методом в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего. Рассчитайте, какой массовой доли (%) $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ применяется раствор для внутривенного введения препарата, если на титрование 5,00 мл его затрачено 4,50 мл 0,5028 моль/л раствора комплексона III. $\rho(\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 1,125 \text{ г/мл}$,
-

Тестовые вопросы

1. С какой целью в методе комплексометрического титрования добавляется аммиачный буфер?
А. для создания слабокислотной среды
Б. для создания кислотной среды
В. для создания щелочной среды
Г. для создания слабо - щелочной среды
2. Какие соли обуславливают временную жесткость воды?
А. CaCl_2 , MgCl_2
Б. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
В. CaSO_4 , MgSO_4
Г. CaSO_4 , MgSO_4 , MgCl_2 , CaCl_2
3. Какие соли обуславливают постоянную жесткость воды?
А. CaCl_2 MgCl_2
Б. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
В. CaSO_4 MgSO_4
Г. CaSO_4 MgSO_4 MgCl_2 CaCl_2
4. Как устраняется временная жесткость воды?
А. кипячением и добавлением $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Б. добавлением Na_2CO_3
В. добавлением Na_2CO_3 NaOH Na_2R

Г. добавлением Na_2CO_3 NaOH $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Na_2R

5. Как устраняется постоянная жесткость?

А. кипячением и добавлением $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Б. добавлением Na_2CO_3

В. добавлением Na_2CO_3 NaOH Na_2R

Г. добавлением Na_2CO_3 NaOH $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Na_2R

6. Как устраняется общая жесткость?

А. кипячением

Б. добавлением Na_2CO_3

В. добавлением Na_2CO_3 NaOH Na_2R

Г. добавлением Na_2CO_3 NaOH $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Na_2R

7. Количество чего определяют методом комплексонометрии в живых организмах?

А. металл-ионов

Б. кислот

В. оснований

Г. солей

8. Укажите формулу унитиола

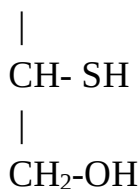
А. $\text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH}$



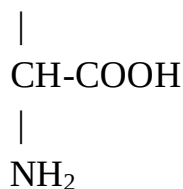
Б. $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_3\text{Na}$



В. CH_2-SH



Г. $\text{HS}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$



9. Укажите формулу антидота БАЛ

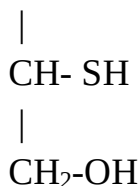
А. $\text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH}$



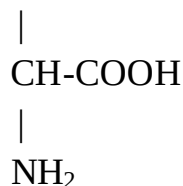
Б. $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_3\text{Na}$



В. CH_2-SH



Г. $\text{HS}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$



10. Как называются соединения, которые в медицине применяются для лечения отравлений тяжелыми металлами путем выведения их из организма в виде растворов комплексных соединений?

- А. комплексоны
- Б. антидоты
- В.) ингибиторы
- Г. промоторы

2.2.1.4.4. Методы осаждения (методы аргентометрии)

Аргентометрия - метод объемного анализа, с помощью которого определяют количественное содержание в исследуемых растворах галогенид – ионов, т.к. ионы Ag^+ с галогенид – ионами образует трудно растворимые соединения. В качестве рабочего раствора используется раствор AgNO_3 .

Эквивалентная точка при титровании определяется либо по прекращению выпадения осадка, либо с помощью индикатора. Количественное определение исследуемого вещества по методу аргентометрии основано на том, что в момент полного осаждения количества прореагировавших веществ эквивалентны друг другу. Поэтому, зная объем истраченного рабочего раствора, можно вычислить количество вещества, содержащегося в исследуемом растворе.

В зависимости от среды исследуемого раствора и присутствия в нем других ионов количественное определение галогенидов проводят методами Мора или Фольгарда.

Произведение растворимости

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



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

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

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

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

Так как $K \cdot c(\text{AgCl})$ имеет постоянное значение, то $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$ тоже будет иметь постоянное значение:

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

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

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

Если произведение концентрации ионов в растворе плохорастворимого электролита будет равно произведению растворимости данного электролита, в этом случае такой раствор будет называться насыщенным раствором:

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

Если же произведение концентрации ионов в растворе плохорастворимого электролита будет меньше произведения растворимости данного электролита, то такой раствор называется ненасыщенным раствором:

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

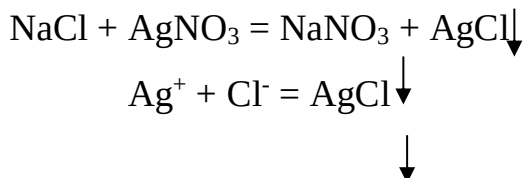
В обратном случае раствор будет называться пересыщенным раствором:

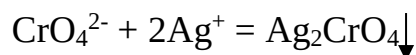
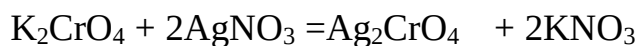
$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) > \text{PP}_{\text{AgCl}}$$

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

2.2.1.4.4.1. Сущность метода Мора

При количественном определении методом Мора в качестве рабочего раствора используется раствор AgNO_3 , в качестве индикатора – K_2CrO_4 . При этом протекает следующая реакция:





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

Метод Мора

Рабочий раствор: AgNO_3
 Индикатор: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (дихромат калия)
 Среда: pH 6-10

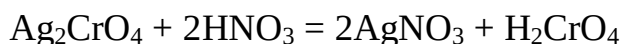


цвета). Это объясняется тем, что произведение растворимости AgCl ($1,25 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л) меньше чем у Ag_2CrO_4 ($6,5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л).

Количественное определение галогенид-ионов методом Мора проводится только в нейтральной среде. В случае щелочной среды образуется осадок бурого цвета- Ag_2O ;



В случае кислой среды, образовавшийся осадок Ag_2CrO_4 растворится, и определить эквивалентную точку титрования невозможно:



В случае аммиачной среды осадки AgCl и Ag_2CrO_4 растворяются, образуя аммиачные комплексные соли.

Кроме того, титрование необходимо проводить при комнатной температуре, т.к. при повышении температуры растворимость осадка Ag_2CrO_4

Рассчеты в методе Мора

По количеству объема раствора AgNO_3 который истратили на титрование можно найти количество вещества где есть ионы Cl^- по формуле:

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{N_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3} E_{\text{NaCl}}}{1000}$$

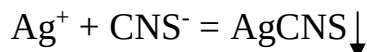
будет возрастать и чувствительность индикатора к ионам Ag^+ уменьшится.

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

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

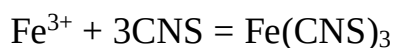
2.2.1.4.4.2. Сущность метода Фольгарда

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



Методом Фольгарда количество галогенид-ионов определяется обратным титрованием. При этом раствор AgNO_3 берется в избытке. Ионы хлора полностью связываются с ионами серебра: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$

Оставшиеся в избытке ионы серебра титруются в присутствии индикатора железоаммонийных квасцов ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) раствором роданида аммония. При титровании ионы роданида связывают полностью ионы серебра, образуя белый осадок AgCNS , после того, как ионы Ag^+ полностью выпадают в осадок, от одной капли NH_4CNS за счет взаимодействия роданид-ионов с ионами Fe^{3+} присутствующих в железоаммонийных квасцах образуется осадок кирпично-красного цвета - роданид железа:



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

результаты анализа.

Применение методов осаждения в медицине

Методы количественного определения галогенид-ионов используются в клиническом анализе крови, мочи, желудочно-кишечного сока, при анализе различных галогенидов, содержащихся в лекарственных препаратах и т.д. В санитарно – гигиенической практике ими пользуются для количественного определения хлора в питьевых, природных и технических водах. Поэтому знание количественного определения галогенид – ионов имеет большое значение для будущих специалистов- врачей.

Ситуационные задачи

1. Рассчитать молярную эквивалентную концентрацию и титр раствора AgNO_3 , если на титрование 10 мл 0,0900 М раствора NaCl израсходовано 8,90 мл AgNO_3 . Ответ: $c_{\text{AgNO}_3} = 0,1$ г-моль/л; $t_{\text{AgNO}_3} = 0,017$ г/мл

3. Определить количество NaCl в моче, если на титрование 9 мл 0,01 М раствора AgNO_3 содержащегося в 4 мл исследуемой мочи израсходовано 4,5 мл 0,0198 М раствора NH_4CNS . Ответ: $q_{\text{NaCl}} = 0,15$ г.

Тестовые вопросы

1. Индикатор в методе аргентометрии:

А. фенолфталеин; Б. крахмал; В. калия хромат; Г. эозинат натрия.

2. Количественное определение натрия хлорида проводят методом

А. алкалиметрии; Б. ацидиметрии; В. Мора; Г. комплексонометрии.

3. Индикатор аргентометрического титрования по методу Мора

А. железо-аммонийные квасцы; Б. хромат калия; В. дифенилкарбазон; Г. хромовый тёмно-синий.

4. Метод количественного определения калия хлорида

А. аргентометрия; Б. броматометрия; В. комплексонометрия; Г. йодометрия.

5. Количественное определение натрия йодида проводят методом

А. йодометрии; Б. комплексонометрии; В. ацидиметрии; Г. аргентометрии.

6. Индикатор метода аргентометрии по Фольгарду

А. хромовый тёмно-синий; Б. железо-аммонийные квасцы; В. мурексид; Г. бромфеноловый синий.

7. В методе аргентометрии в качестве рабочих растворов используют

А. KMnO_4 ; Б. трилон Б; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; В. HCl ; Г. AgNO_3 , NH_4CNS .

8. Калия хромат является индикатором

А. Оокислительно-восстановительным; Б. металлохромным; В. кислотнo-основным; Г. осадительным.

9. Метод количественного определения натрия бромид

А. алкалиметрия; Б. аргентометрия; В. ацидиметрия; Г. комплексонометрия.

10. Количественное определение галогенид ионов методом Мора необходимо проводить:

А. в кислой среде; Б. в щелочной среде; В. в нейтральной среде; Г. в щелочной и кислой среде.

Раздел 3. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



3

Глава 3.1. Растворы. Способы выражения концентрации растворов

3.1.1. Растворы

Жидкие растворы, в первую очередь водные растворы, имеют большое значение в биологии и медицине. Они являются внутренней средой живых организмов, где протекают жизненно важные процессы, такие как, обмен веществ. Биологические жидкости: плазма крови, лимфа, желудочный сок, моча и др.- представляют собой сложные смеси белков, липидов, углеводов, солей, растворенных в воде. Растворимость лекарственных препаратов в воде учитывается при использовании их для лечения. Растворы лекарственных препаратов в медицинской практике используются всегда с численным выражением их состава. Поэтому знание единиц измерения концентрации растворов необходимо для врача.

Растворами называют однородные системы, состоящие из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия. Всякий раствор состоит из растворителя и растворенного вещества. *Растворителем* называют тот компонент, частицы которого преобладают в растворе и не меняет свое агрегатное состояние, остальные компоненты раствора называют растворёнными *веществами*. Растворитель и растворенное

вещество могут находиться в жидком, твердом и газообразном агрегатном состоянии. В процессе растворения физико-химические свойства растворителя и растворенного вещества становятся идентичными. Если растворить сахар (твердый) в воде (жидкий) образуется раствор сахара, где сахар растворенное вещество, вода растворитель. При растворении углекислого газа (газ) в воде (жидкий) образуется газированная вода. Здесь углекислый газ растворенное вещество. Вода растворитель. В таблице 3.1.1.1. приведены примеры некоторых растворов.

Таблица 3.1.1.1. Примеры растворов

Раствор	Пример	Растворенное вещество	Растворитель
Газообразный раствор			
Газ газ	Воздух	Кислород(газ)	Азот(газ)
Жидкий раствор			
Газ жидкость	Газированная вода	Углекислый газ (газ)	Вода (жидк.)
	Нашатырный спирт	Аммиак(газ)	Вода (жидк.)
Жидкость жидкость	Уксус	Уксусная кислота(жидк.))	Вода (жидк.)
Жидкость твердое вещество	Морская вода	Натрий хлор (тверд.)	Вода (жидк.)
	Йод	Йод(тверд.)	Этанол(жидк.)
Твердые растворы			
Твердый твердый	Латунь	Цинк(тверд.)	Медь(тверд.)
	Чугун	Углерод(тверд.)	Железо(тверд.)

Обычно, говоря о растворе, имеют в виду жидкий раствор. Жидкие растворы это растворы твердых, жидких и газообразных веществ в жидких

растворителях, обычно в воде. Молекулы растворенного вещества равномерно распределены во всем объеме раствора. От механической смеси раствор отличается однородностью, от химического соединения — непостоянством состава.

Растворение — переход молекул вещества из одной фазы в другую. Происходит в результате взаимодействия атомов (молекул) растворителя и растворённого вещества и сопровождается увеличением энтропии при растворении твёрдых веществ и её уменьшением при растворении газов. При растворении межфазная граница исчезает, при этом многие физические свойства раствора (например, плотность, вязкость, иногда — цвет, и другие) меняются. В случае химического взаимодействия растворителя и растворённого вещества сильно меняются и химические свойства — например, при растворении газа хлороводорода в воде образуется жидкая соляная кислота. Чаще в качестве растворителя используется вода. Вследствие своих аномальных свойств вода уникальный растворитель, прекрасно приспособленный для жизнедеятельности.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Вода в организме человека

Самым распространенным растворителем на нашей планете является вода. *Вода – основной элемент организма человека, жизненно важный для работы органов и терморегуляции.* Организм среднего человека массой 70 кг содержит примерно 40 кг воды. При этом около 25 кг воды приходится на жидкость внутри клеток, а 15 кг составляет внеклеточная жидкость, в которую входят плазма крови, межклеточная жидкость, спинномозговая жидкость, внутриглазная жидкость и жидкое содержимое желудочно-кишечного тракта. Для большинства происходящих в наших клетках химических реакций требуется вода. Вода нужна для транспортировки питательных веществ и кислорода ко всем клеткам организма. Она помогает преобразовывать пищу в энергию и усваивать питательные вещества. Вода поддерживает стабильность температуры тела и защищает жизненно важные органы, участвует в поддержании формы клеток и органов и важна для здоровья кожи. Вода помогает организму избавляться от отходов: с потом и уриной выходят многие шлаки, вода (слезы, слюна) вымывает и разбавляет едкие вещества. Вода также способствует дыханию. Вода составляет примерно 2/3 массы нашего

организма. Количество воды в организме зависит от возраста, у младенцев она составляет 75%, у подростков 65%, у взрослых 60% и у пожилых людей 55% массы тела.



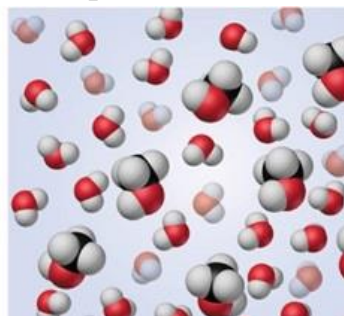
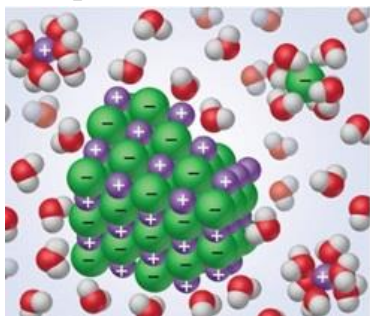
Количество воды в организме обратно пропорционально количеству жировой ткани, при сильном ожирении ее количество падает даже до 40 % массы тела. Потеря жидкости происходит с уриной и калом, она также испаряется через кожу и дыхательные пути. У здорового взрослого человека суточное количество урины в норме составляет 1–2,5 литра. С калом обычно выделяется 100–200 мл в сутки, но это количество заметно увеличивается при диарее. За счет испарения в умеренном климате человек теряет в среднем 300–500 мл воды в сутки на 1 м² поверхности тела. Потребность в воде зависит от возраста, характера работы и деятельности, состояния здоровья, местного климата, повышенной потливости (жаркая погода, тяжелая физическая работа), повышенного потребления соли. Потребность в воде взрослого человека составляет 28–35 мл на килограмм массы тела (примерно 1 мл на 1 ккал пищевой энергии). При нормальном питании основное количество воды поступает с пищей (1–1,2 литра): из фруктов и овощей, супов, чая, кофе, соков и других напитков. Содержание воды в продуктах:

- в овощах в среднем 93% (например, в огурцах 97 %),
- в соках и молоке 89%,
- во фруктах 86%,
- в картофеле 79%

- в мясе 68%,
- в хлебе, сыре, сливочном масле, муке, орехах менее 50 %.

В ходе обмена веществ дополнительно образуется 300–350 мл воды. Таким образом, соблюдающий рекомендации по питанию взрослый может дополнительно выпивать 2–3 стакана воды в день (согласно международному стандарту, объем стакана 220 мл).

Вода хорошо растворяет ионные и многие полярные соединения. Такое свойство воды связано в значительной мере с ее высокой диэлектрической проницаемостью. Другой многочисленный класс веществ, хорошо растворимых в воде, включает такие полярные органические соединения, как сахара, альдегиды, кетоны, спирты.



Их растворимость в воде объясняется склонностью молекул воды к образованию полярных связей с полярными функциональными группами этих веществ, например, с

гидроксильными группами спиртов и сахаров или с атомом кислорода карбонильной группы альдегидов и кетонов.

Важны и другие аномальные свойства воды: высокое поверхностное натяжение, низкая вязкость, высокая температура кипения и более высокая плотность в жидком состоянии, чем в твердом. Для воды характерно наличие ассоциатов групп молекул, соединенных водородными связями.



В зависимости от средства к воде функциональные группы растворимых частиц подразделяются на гидрофильные (притягивающие воду), легко сольватируемые водой, гидрофобные (отталкивающие воду) и дифильные.

К гидрофильным группам относятся полярные функциональные группы: гидроксильная —OH, амино —NH₂, тиольная —SH, карбоксильная —COOH.

К гидрофобным — неполярные группы, например углеводородные радикалы: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$, C_6H_5- . К дифильным относят вещества (аминокислоты, белки), молекулы которых содержат как гидрофильные группы ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$), так и гидрофобные группы: $(\text{CH}_3, (\text{CH}_2)_n, -\text{C}_6\text{H}_5-)$. При растворении дифильных веществ происходит изменение структуры воды как результат взаимодействия с гидрофобными группами. Степень упорядочения молекул воды, близко расположенных к гидрофобным группам, увеличивается, и контакт молекул воды с гидрофобными группами сводится к минимуму. Гидрофобные группы, ассоциируясь, выталкивают молекулы воды из области своего расположения.

3.1.2. Процесс растворения

Природа процесса растворения сложна. Естественно, возникает вопрос, почему некоторые вещества легко растворяются в одних растворителях и плохо растворимы или практически нерастворимы в других. Образование растворов всегда связано с теми или иными физическими процессами. Одним из таких процессов является диффузия растворенного вещества и растворителя.

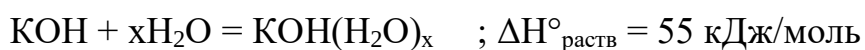


Благодаря диффузии частицы (молекулы, ионы) удаляются с поверхности растворяющегося вещества и равномерно распределяются по всему объему растворителя. Именно

поэтому в отсутствие перемешивания скорость растворения зависит от скорости диффузии. Однако нельзя лишь физическими процессами объяснить неодинаковую растворимость веществ в различных растворителях.

Великий русский химик Д. И. Менделеев (1834—1907) считал, что важную роль при растворении играют химические процессы. Он доказал существование гидратов серной кислоты $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и некоторых других веществ, например, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В этих случаях растворение сопровождается образованием химических связей частиц растворяемого вещества и растворителя. Этот процесс называется

сольватацией, в частном случае, когда растворителем является вода - гидратацией. Как установлено, в зависимости от природы растворенного вещества сольваты (гидраты) могут образовываться в результате физических взаимодействий: ион-дипольного взаимодействия (например, при растворении веществ с ионной структурой (NaCl и др.); диполь-дипольного взаимодействия при растворении веществ с молекулярной структурой (органические вещества)). Химические взаимодействия осуществляются за счет донорно-акцепторных связей. Здесь ионы растворенного вещества являются акцепторами электронов, а растворители (H₂O, NH₃) донорами электронов (например, образование аквакомплексов), а также в результате образования водородных связей (например, растворение спирта в воде). Доказательствами химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем являются тепловые эффекты и изменение окраски, сопровождающие растворение. Например, при растворении гидроксида калия в воде выделяется теплота:



При растворении хлорида натрия теплота поглощается:



Теплота, выделяемая или поглощаемая при растворении 1 моля вещества, называется *теплотой растворения* $Q_{\text{раств}}$.

В соответствии с первым началом термодинамики

$$Q_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{раств}},$$

где $\Delta H_{\text{раств}}$ изменение энтальпии при растворении данного количества



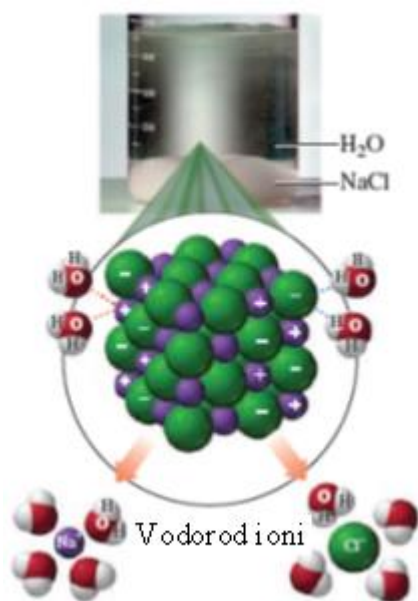
вещества. Растворение в воде безводного сульфата меди белого цвета приводит к появлению интенсивной голубой окраски. Образование сольватов, изменение

окраски, тепловые эффекты, как и ряд других факторов, свидетельствуют об изменении химической природы компонентов раствора при его образовании.

Таким образом, в соответствии с современными представлениями, растворение физико-химический процесс, в котором играют роль как физические, так и химические виды взаимодействия.

3.1.3. Растворимость. Влияние различных факторов на растворимость

Растворимостью называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Количественно растворимость выражают массой вещества, которое может раствориться в 100 г воды при данной температуре.



Эта величина называется также *коэффициентом растворимости*. Если в 100 г воды растворяется более 1 г вещества, то такое вещество называют *хорошо растворимым*. Если растворяется менее 1 г вещества – вещество *малорастворимо*.

Вещество считают практически *нерастворимым*, если в раствор переходит менее 0,1 г вещества. Абсолютно нерастворимых веществ не бывает. Даже когда серебряную ложку опускают в воду, очень небольшая часть ионов серебра неизбежно переходит в воду. А ионы серебра обладают

антисептическим свойством. Поэтому в народной медицине для очищения организма от различных микробов применяли воду, содержащую ионы серебра. В целом растворимость разных веществ определяется многими сложными причинами, некоторые из которых до сих пор не ясны. Поэтому трудно предсказать растворимость какого-либо вещества по его химической формуле или агрегатному состоянию. В общем растворимость твердых веществ зависит от:

- природы растворенного вещества и растворителя;
- состава раствора;
- температуры.

Влияние природы компонентов раствора выражается простым правилом: *подобное растворяется в подобном*, т.е. растворенные вещества с ионными или сильно полярными ковалентными связями лучше растворяются в полярных растворителях (например, воде), а вещества с неполярными или

неполярными связями – в неполярных растворителях (например, гексане). В качестве примера приведем растворимость (в граммах вещества на 100 г воды при комнатной температуре) нескольких веществ: твердых, жидких и газообразных, среди которых многие имеют похожие химические формулы (таблица 3.1.3.1.).

Таблица 3.1.3.1. Растворимость некоторых веществ в воде при комнатной температуре

Название вещества	Формула	Агрегатное состояние	Растворимость (г/100 г воды)
Серная кислота	H_2SO_4	жидкость	любое количество
Хлористый водород	HCl	газ	71,9
Хлорид натрия	NaCl	крист.	35,9
Сульфат меди	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	крист.	20,7
Сульфат кальция	CaSO_4	крист.	0,2
Тетрахлорид углерода	CCl_4	жидкость	0,08
Сульфат бария	BaSO_4	крист.	0,00023
Хлорид серебра	AgCl	крист.	0,00015

Растворимость большинства (но не всех!) твердых веществ с увеличением температуры увеличивается. Если измерять растворимость веществ при разных температурах, то обнаружится, что одни вещества заметно меняют свою растворимость в зависимости от температуры, другие – не очень сильно (таблица 3.1.3.2.).

Таблица 3.1.3.2. Влияние температуры на растворимость некоторых твердых веществ. В таблице приведена растворимость в г/100 г воды

Вещество	Температура, °C				
	0	20	50	80	100
KBr	53,5	65,2	80,8	94,6	103,3
NaCl	35,7	35,9	36,8	38,1	39,4
CaSO ₄	0,176	0,206	0,180	0,102	0,066

Если полученные в опытах значения нанести на оси координат, то получаются так называемые кривые растворимости различных веществ (рисунок 3.1.3.1.). Эти кривые имеют практическое значение. По кривым растворимости легко узнать, сколько вещества (например, KNO₃) выпадет в осадок при охлаждении до 20 °C насыщенного раствора, приготовленного при 80 °C. Растворимость газов при повышении температуры уменьшается.

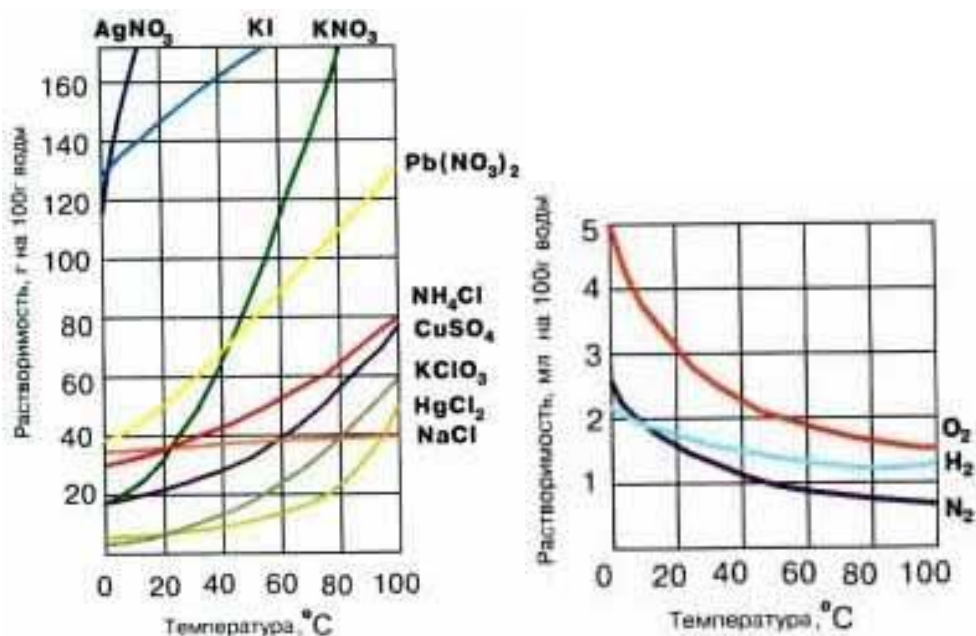


Рисунок 3.1.3.1. Кривые растворимости твердых (а) и газообразных (б) веществ.

Растворимость газов зависит от:

- давления;

- температуры.

При повышении давления и понижении температуры растворимость газом увеличивается. Это связано прежде всего с тем, что молекулы газов при тепловом движении способны покидать раствор гораздо легче, чем молекулы твердых веществ. При понижении давления растворимость газов уменьшается. В этом можно убедиться, открыв бутылку с минеральной водой, в которой углекислый газ растворяют под давлением. Как только бутылку открывают, давление в ней падает и тут же уменьшается растворимость газа, который начинает выделяться из раствора в виде пузырьков. Газы, молекулы которых неполярны, растворяются, как правило, лучше в неполярных жидкостях – и наоборот. Зависимость растворимости газов от давления выражается *законом Генри – Дальтона: Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью.*

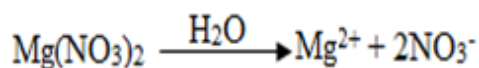
$$c = kP$$

Здесь c – концентрация раствора газа в жидкости, k – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа. Закон Генри – Дальтона справедлив только для разбавленных растворов при малых давлениях, когда газы можно считать идеальными. Газы, способные к специфическому взаимодействию с растворителем, данному закону не подчиняются.

3.1.4. Растворы электролитов и неэлектролитов

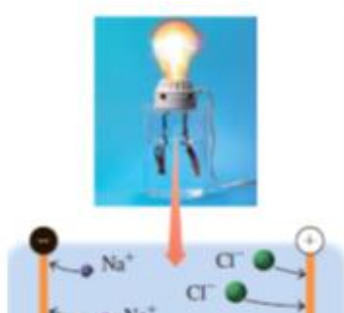
Электролиты — вещества, проводящие в расплавах или водных растворах электрический ток. В расплавах или водных растворах они диссоциируют на ионы. *Неэлектролиты* — вещества, водные растворы и расплавы которых не проводят электрический ток, так как их молекулы не диссоциируют на ионы. Электролиты при растворении в подходящих растворителях (вода, другие полярные растворители) диссоциируют на ионы. Сильное физико-химическое взаимодействие при растворении приводит к сильному изменению свойств раствора (химическая теория растворов). К сильным электролитам относятся кислоты, щелочи и почти все растворимые в воде соли, к неэлектролитам — большинство органических соединений, а также вещества, в молекулах которых имеются только ковалентные неполярные или малополярные связи. При диссоциации легко разрывается ионная связь. Например, нитрат магния при растворении в воде диссоциирует на ион магния и нитрат ионы. При этом разрывается ионная связь между

ионом магния и нитрат ионом, однако ковалентная связь между азотом и кислородом сохраняется.



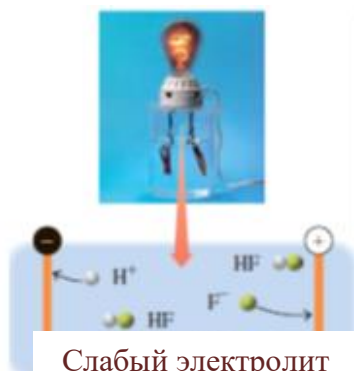
диссоциирует

Сильные электролиты при растворении в воде хорошо проводят электрический ток (полностью распадаются на ионы, например, NaCl), слабые электролиты слабо проводят электрический ток (мало распадаются на ионы, например HF), неэлектролиты вообще не проводят электрический ток (совсем не распадаются на ионы, например сахара).



Сильный электролит

Сильные электролиты при растворении в воде хорошо проводят электрический ток



Слабый электролит

Слабые электролиты слабо проводят электрический ток



Неэлектролит

Неэлектролиты вообще не проводят электрический ток

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Электролиты в биологических жидкостях организма

Электролиты - это вещества, которые полностью распадаются на катионы и анионы. Основными катионами организма являются натрий, калий, кальций и магний; анионами - хлориды, бикарбонаты, фосфаты и органические кислоты. Электролиты выполняют в организме важную роль: отвечают за осмотическое давление и pH биологических жидкостей, величину ионной силы биосред, образуют биоэлектрический потенциал, катализируют

процессы обмена веществ, служат в качестве энергетических депо (фосфаты), участвуют в свертывающей системе крови, а также обеспечивается функционирование скелетной и сердечной мускулатуры. Кроме того, электролиты служат неотъемлемыми компонентами ферментативных и окислительно-восстановительных реакций, постоянно проходящих в организме. Постоянство концентраций электролитов в водных биосредах (водно-электролитный баланс) и определяемая этим постоянством величина ионной силы биосред - одно из требований гомеостаза. Концентрация ионов - регулятор распределения воды между внутриклеточным содержимым, межклеточным пространством и мочей. К примеру, если при болезни или в результате применения мочегонных препаратов происходит избыточное выделение мочи, то вместе с влагой (восполняемой с питьем) организм теряет и соли. Падение концентрации ионов в плазме крови приводит в итоге к падению осмотического давления. Напротив, при жажде в результате обезвоживания объем внутриклеточного пространства уменьшается из-за потери влаги. Тем самым увеличивается концентрация электролитов в тканях, и в результате осмотическое давление повышается. Нарушения водно-электролитного баланса связаны с комплексом причин, приводящих к избытку или недостатку воды и (или) электролитов. При уменьшении концентрации электролитов в организм вводят физиологический раствор.



В зависимости от количества растворенного вещества растворы подразделяют на:

- *ненасыщенный раствор* — раствор, в котором концентрация растворенного вещества меньше, чем в насыщенном растворе, и в котором при данных условиях можно растворить ещё некоторое его количество или раствор, в котором скорость процесса растворения больше скорости процесса кристаллизации;

- *насыщенный раствор* — раствор, в котором растворённое вещество при данных условиях достигло максимальной концентрации и больше не растворяется или раствор, в котором скорость процесса растворения равна скорости процесса кристаллизации;
- *пересыщенный раствор* (изредка используется термин, перенасыщенный) — раствор, содержащий при данных условиях больше растворённого вещества, чем в насыщенном растворе или раствор, в котором скорость процесса растворения меньше скорости процесса кристаллизации. Пересыщенные растворы неустойчивы, избыток вещества легко выпадает в осадок. Такой раствор нельзя получить путём растворения в нормальных условиях, обычно пересыщенный раствор получают охлаждением раствора, насыщенного при более высокой температуре (пересыщение);
- *концентрированный раствор* — раствор с высоким содержанием растворённого вещества в противоположность *разбавленному раствору*, содержащему малое количество растворённого вещества. Деление растворов на концентрированные и разбавленные не связано с делением на насыщенные и ненасыщенные. Так насыщенный 0,0000134М раствор хлорида серебра является очень разбавленным, а 4М раствор бромида калия, будучи очень концентрированным, не является насыщенным. Граница между разбавленным и растворами весьма условна.

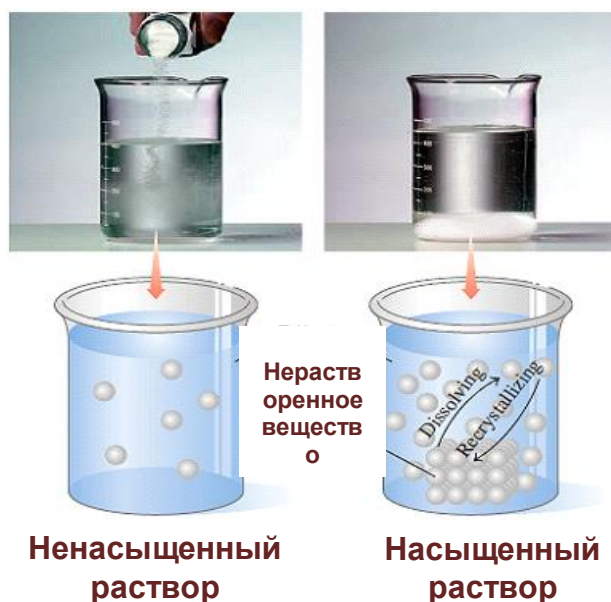


Рисунок 3.1.4.1. Ненасыщенный и насыщенный растворы

3.1.5. Основные термины и единицы измерения концентрации растворов в системе СИ

Концентрация раствора - это предельное количество растворенного вещества, содержащегося в определенном весовом количестве или определенном объеме раствора или растворителя.

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

Количество вещества системы- $n(X)$ - размерная физическая величина, характеризующая численностью содержащихся в системе структурных частиц – атомов, молекул, ионов, электронов и др. Единицей измерения количества вещества является моль. Это количество вещества, содержащее столько реальных или условных частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода с массой 12. Например: $n(\text{HCl}) = 2$ моль или 2000 ммоль; $n(\text{H}^+) = 3 \cdot 10^3$ моль; $n(\text{Mg}^{2+}) = 0,03$ моль или 30 ммоль

Молярная масса $M(X)$ - масса одного моля вещества системы, есть отношение массы вещества к его количеству. Единицы измерения - г/моль.

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

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

$m(X)$ - масса вещества X системы;

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

Например:

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

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

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

Например, при растворении 8,00г KCl в 42,00 г воды образуется (8,00г + 42,00г = 50,00г) г раствора. Для приготовления этого раствора к навеске 8,00г

KCl необходимо добавить воду до образования 50,00 г раствора. При этом образуется 16% ный раствор KCl.

$$\omega_{\%}(X) = \frac{8,00gKCl}{50g_{(p-pa)}} \cdot 100\% = 16.0\%$$

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

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

Объемная доля компонента – $f(X)$ – относительная величина, равная отношению объема компонента, содержащегося в системе (растворе), к общему объему системы (раствора).

$$f(X) = \frac{V(X)}{V_{(p-pa)}};$$

Молярная концентрация – $c(X)$ отношение количества вещества (X) в системе (растворе), к объему этой системы (раствора).

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

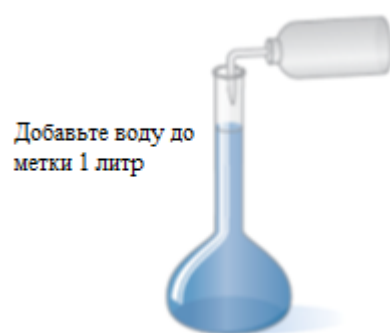
Например, чтобы приготовить раствор NaCl с молярной концентрацией 0,1 моль/л необходимо поместить в мерную колбу навеску 0,1 моль NaCl и добавлением воды довести объем раствора до метки.

Молярная концентрация – $b(x)$ – отношение количества вещества (X), содержащегося в системе (растворе), к массе растворителя.

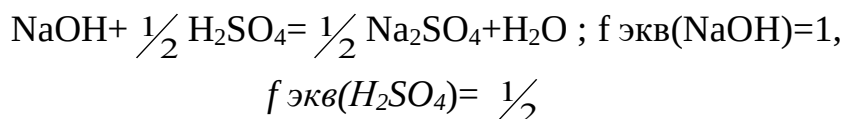
$$b(x) = \frac{n(X)}{m_{(p-lb)}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m_{(p-lb)}}, \text{ моль/кг}$$

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

Фактор эквивалентности – $f_{\text{экв}}(X) = \frac{1}{z}$ – безразмерная величина, обозначающая, какая доля реальной частицы вещества (X) эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основной реакции или одному электрону в



окислительно-восстановительной реакции. Фактор эквивалентности рассчитывается на основании стехиометрии данной реакции. Например:



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

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

$$M(f_{\text{экв}}(x)) = M(\frac{1}{z}X) = f_{\text{экв}}(x)M(x), \text{ г/моль} \\ M(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49,0 \text{ г/моль}$$

Количество вещества эквивалента – $n(f_{\text{экв}}(x)) = n(\frac{1}{z}x)$ - количество вещества, в котором частицами являются эквиваленты:

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

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

$$c(f_{\text{экв}}(x)) = c(\frac{1}{z}x) = \frac{n(\frac{1}{z}x)}{V_{(p-pa)}} = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{z}x) \cdot V_{(p-pa)}} \text{ моль/л}$$

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

$$t(x) = \frac{m(x)}{V_{(p-pa)}} - \text{г/мл} \quad t(\text{HCl}) = 0,003278 \text{ г/мл}$$

В медицинской практике часто используют разбавленные растворы. Для этой цели концентрированные растворы разбавляют водой. Этот процесс называется разбавлением. При разбавлении раствора масса растворенного вещества не меняется, концентрация раствора уменьшается, объем раствора увеличивается (рисунок 3.1.5.1).

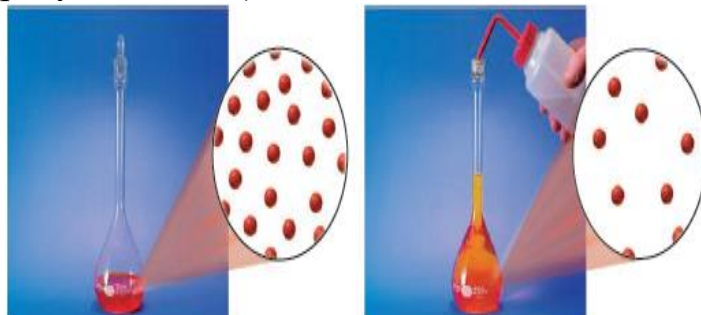
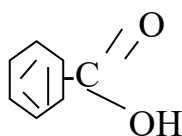


Рисунок 3.1.5.1. Приготовление разбавленного раствора из концентрированного раствора

Ситуационные задачи

1. В медицине широко применяется физиологический раствор - 0,86% раствор NaCl. Рассчитайте молярную концентрацию физиологического раствора NaCl. Сколько воды следует добавить к 200 мл 20% раствора NaCl ($\rho=1,012$ г/мл) для приготовления 5 л физиологического раствора?

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

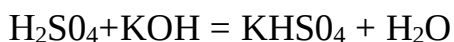


никотиновая кислота.

Стандартизация производится по раствору NaOH.

Тестовые вопросы

1. Рассчитайте фактор эквивалентности H_2SO_4 в данной реакции



А. 1 Б. 2 В. 1/2 Г. 1/3

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

- А. 9 моль/л Б. 0,9 моль/л В. 0,09 моль/л Г. 0,014 моль/л
- 3. Какому раствору относится значение $V_{\text{растворимость}} < V_{\text{кристаллизация}}$.**
- А. насыщенный раствор В. пересыщенный раствор
Б. ненасыщенный раствор Г. разбавленный раствор
д) концентрированный раствор
- 4. Найдите массовую долю (%) глюкозы в растворе, содержащем 280 г воды и 40 г глюкозы**
- А. 24,6% Б. 12,5% В. 40% Г. 8%
- 5. Определите фактор эквивалентности H_2SO_4 в данной реакции**
 $\text{Mg(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Mg(HSO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- А. 2 Б. 1 В. 1/2 Г. 4
- 6. Молярная концентрация вещества в растворе определяется:**
- А. мольным числом вещества в 1 л раствора
Б. мольным числом вещества в 1 мл раствора
В. мольным числом вещества в 1 кг раствора
Г. мольным числом вещества в 1 г раствора
- 7. Сколько видов агрегатных состояний раствора бывает?**
- А. 2 Б. 3 В. 1 Г. 4
- 8. Молярная концентрация вещества в растворе определяется:**
- А. мольным числом вещества в 1 л раствора
Б. мольным числом вещества в 1 мл раствора
В. мольным числом вещества в 1 кг раствора
Г. мольным числом вещества в 1 г раствора
- 9. Укажите концентрированный раствор NaOH :**
- А. 0,36% Б. 0,20% В. 0,40% Г. 36%
- 10. Найдите молярную концентрацию физиологического раствора NaCl.**
 $\omega\% (\text{NaCl}) = 0,86\%$
- А. 1 моль/л Б. 0,14 моль/л В. 1,5 моль/л Г. 9,31 моль/л
-

Глава 3.2.

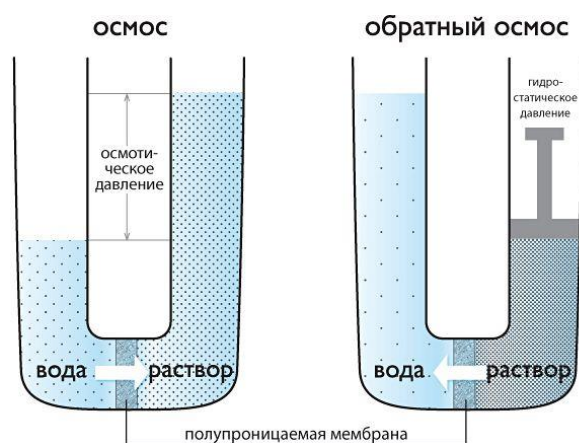
Коллигативные свойства растворов. Явление осмоса

3.2.1. Коллигативные свойства растворов

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

3.2.2. Явление осмоса и осмотическое давление

Представим U - образную трубку, снабженную внизу полупроницаемой перегородкой (мембраной), через поры которой могут свободно проникать молекулы воды (растворитель), но не молекулы или ионы растворенного вещества. *Полупроницаемыми* называют мембраны, которые имеют достаточно высокую проницаемость не для всех, а лишь для некоторых веществ, в частности, для растворителя. (Подвижность растворённых веществ в мембране стремится к нулю).

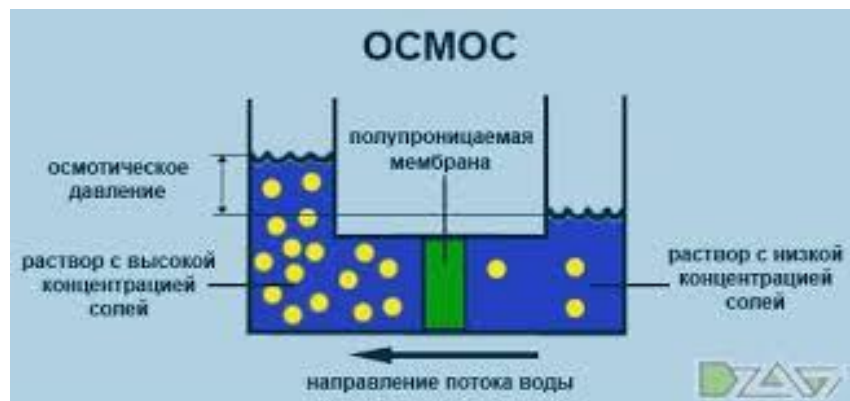


Заполним левое колено прибора чистым растворителем, а правое раствором сахарозы, чтобы вначале уровни жидкости в обоих коленах были одинаковыми. Если бы не было полупроницаемой перегородки, за счет диффузии начался бы процесс выравнивания концентрации раствора в обеих частях прибора. Однако в данном случае диффузии

молекул сахарозы в левую часть прибора препятствует полупроницаемая перегородка. Выравнивание концентрации осуществляется в одностороннем порядке только за счет медленного перехода части молекул воды из левой части прибора в правую, где концентрация растворенного вещества выше. В итоге уровень жидкости в левом колене начнет снижаться, а в правом возрастать, пока не установится некоторая разность гидростатических столбов, отвечающая осмотическому давлению $p_{\text{осм.}}$, при котором эта

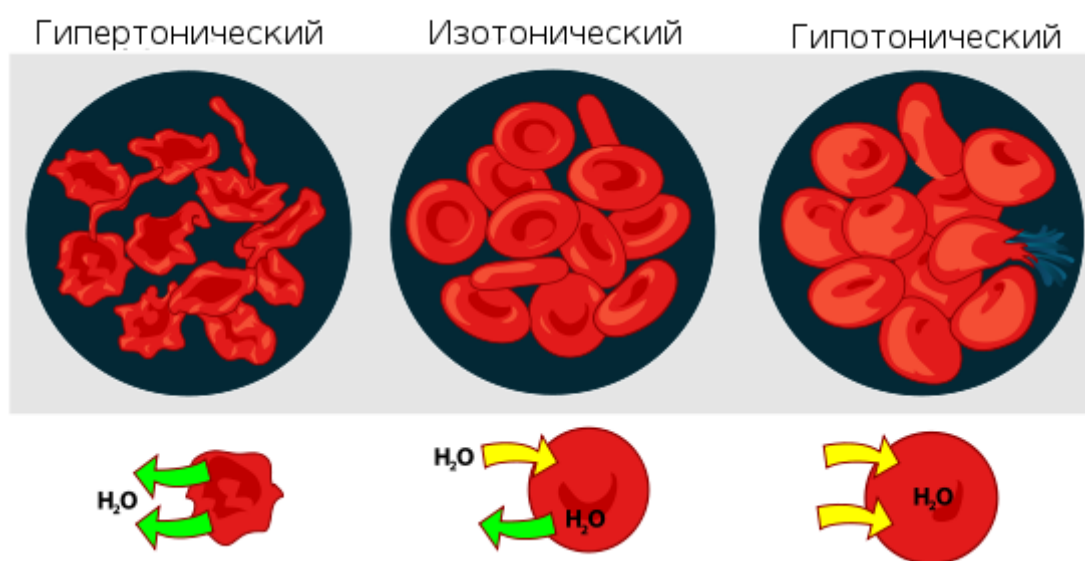
односторонняя диффузия прекратится. Если в правое колено прибора поместить 10% раствор сахарозы, а в левое колено 1% раствор сахарозы, молекулы воды будут переходить их раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией, пока не установится некоторая разность гидростатических столбов.

Процесс самопроизвольного перехода (диффузии) растворителя через проницаемую перегородку из той части системы, где концентрация



растворенного вещества ниже или из чистого растворителя, в другую, где она выше называется *осмосом*. Осмос обусловлен стремлением системы к термодинамическому равновесию и выравниванию концентраций растворов по обе стороны мембраны путем односторонней диффузии молекул растворителя. Через некоторое время скорость диффузии воды из правого колена в левое будет уравновешена скоростью обратного перехода ее из левой части прибора в правую.

Осмос, направленный внутрь ограниченного объема жидкости, называется *эндоосмосом*, наружу — *экзоосмосом*.



Перенос растворителя через мембрану обусловлен осмотическим давлением. Оно равно избыточному внешнему давлению, которое следует

приложить со стороны раствора, чтобы прекратить процесс, то есть создать условия осмотического равновесия. Превышение избыточного давления над осмотическим может привести к обратному осмосу— обратной диффузии растворителя.

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

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

$$P_{\text{осм.}} = cRT$$

где R – газовая постоянная, $R=8,31 \text{ л.кПа/мольК}$.

Для разбавленных растворов *электролитов* закон можно применять с введением поправочного множителя – *изотонического коэффициента*, который показывает, во сколько раз осмотическое давление электролита больше осмотического давления неэлектролита такой же концентрации:

$$i = P_{\text{осм.эл.}} / P_{\text{осм.неэл.}}$$

$$P_{\text{осм}} = icRT$$

Абсолютное значение i определяется по формуле

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

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

Например, раствор NaCl (сильный электролит $\alpha=1$) при диссоциации распадается на два иона ($n = 2$)

$$i = 1 + 1 \cdot (2-1) = 2$$

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\alpha = 1$) при диссоциации образует 5 ионов ($n = 5$)

$$i = 1 + 1(5-1) = 5$$

Величина осмотического давления, создаваемая раствором, зависит от количества, а не от химической природы растворенных в нём веществ (или ионов, если молекулы вещества диссоциируют), следовательно, *осмотическое давление зависит от концентрации растворенных веществ* и является

коллигативным свойством раствора. Чем больше концентрация вещества в растворе, тем больше создаваемое им осмотическое давление.

Закон осмотического давления можно использовать для расчёта молекулярной массы данного вещества (при известных дополнительных данных).

Известно, что молярная концентрация раствора $c(X)$ определяется по формуле:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{(p-pa)}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{(p-pa)}} \text{ mol/l}$$

Если подставить значение молярной концентрации в формулу Вант Гоффа осмотическое давление будет равно:

$$p_{осм} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{(p-pa)}} RT$$

Преобразованием формулы можно определить молярную массу растворенного вещества, объем раствора, а также массу растворенного неэлектролита:

$$M(X) = \frac{m(X)}{p_{осм} \cdot V_{(p-pa)}} RT$$

Растворы в зависимости от значения осмотического давления подразделяют на:

- изотонический $p_{осм.} = p_{станд.}$.
- гипертонический $p_{осм.} > p_{станд.}$.
- гипотонический $p_{осм.} < p_{станд.}$.

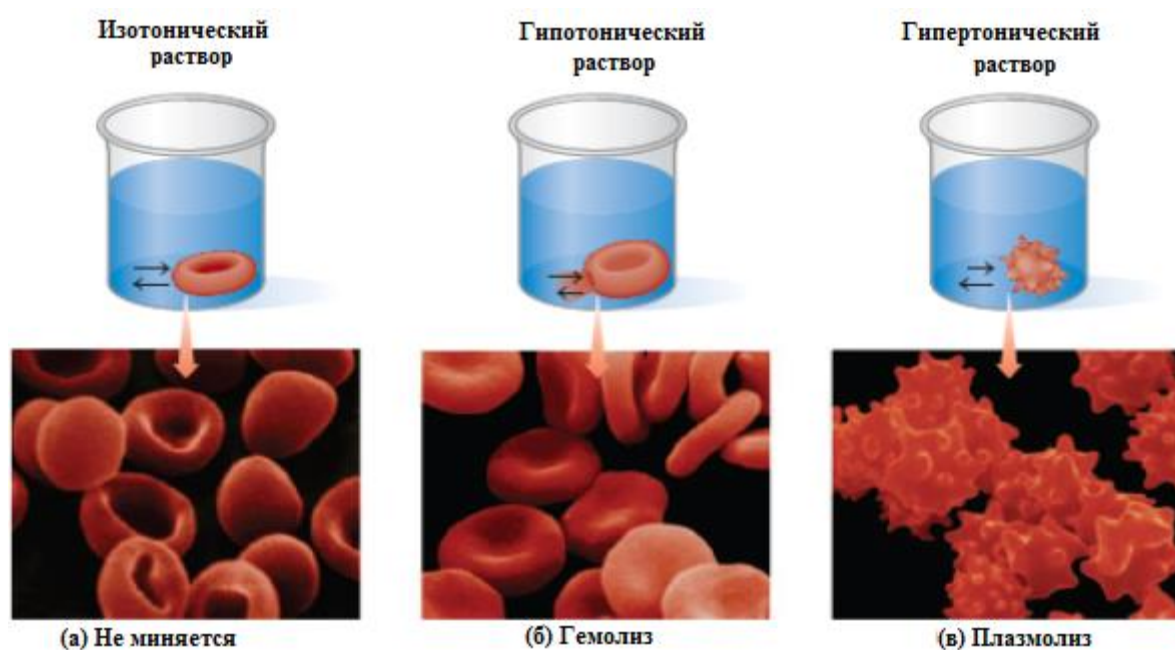
Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называют *изотоническими*. Иначе растворы с осмотическим давлением, равным осмотическому давлению раствора, взятого за стандарт, называются изотоническими.

Растворы с осмотическим давлением более высоким, чем в стандарте называются *гипертоническими*, с меньшим давлением - *гипотоническими*. В медицине за стандарт принято осмотическое давление плазмы крови. Осмотическое давление плазмы крови при 37°C равно 7,5-8,2 атм или 740 – 780 кПа.. Такое давление имеет 0,86%(масс.) раствор NaCl, который называется физиологическим раствором и является изотоничным плазме крови, а также 4,4 - 5% раствор глюкозы.

Осмотическое давление, которое зависит от содержания в растворе белков, называется *онкотическим* (0,03 — 0,04 атм.). При длительном голодании, болезни почек концентрация белков в крови уменьшается, онкотическое давление в крови снижается и возникают онкотические отёки: вода переходит из сосудов в ткани, где онкотическое давление больше. При гнойных процессах онкотическое давление в очаге воспаления возрастает в 2-3 раза, так как увеличивается число частиц из-за разрушения белков. В организме человека осмотическое давление должно быть постоянным (7,7 атм.). Поэтому пациентам вводят изотонические растворы (растворы, осмотическое давление которых равно 7,7 атм. - 0,86 % NaCl — физиологический раствор, 4,5 - 5 % раствор глюкозы). Гипертонические растворы, у которых осмотическое давление больше, чем осмотическое давление плазмы, применяются в медицине для очистки ран от гноя (10 % NaCl), для удаления аллергических отёков (10 % CaCl₂, 20 % глюкоза), в качестве слабительных лекарств (Na₂SO₄•10H₂O, MgSO₄•7H₂O).

3.2.4. Гемолиз и плазмолиз

Если в дистиллированную воду поместить эритроциты, происходит перемещение воды в эритроцит, вследствие этого эритроциты набухают, это ведет к разрыву оболочки эритроцита. Этот процесс называют *гемолизом*. Если эритроциты поместить в концентрированный раствор солей наоборот, молекулы воды перемещаются из эритроцита в раствор, вследствие этого происходит сморщивание клеток - *плазмолиз*. Если эритроциты поместить в изотонический раствор, особых изменений не наблюдается, так как осмотическое давление внутри эритроцита равно осмотическому давлению раствора.



Организм человека характеризуется большим постоянством ряда физико-химических показателей внутренней среды, в том числе и осмотического давления крови. Постоянство этого показателя называют *изоосмией*. Нарушение изоосмии оказывается губительным для организма гораздо раньше, чем наступает плазмолиз или гемолиз клеток. В организме изоосмию поддерживают ткани печени, подкожной клетчатки, особенно почки. Регулируется нервной системой и железами внутренней секреции.

Явления осмоса играют важную роль в жизни растительных и животных организмов. Поверхности клеток и тканей организмов, их оболочки обладают свойствами полупроницаемых мембран. Мембрана, окружающая нормальную клетку крови, проницаема лишь для молекул воды, кислорода, некоторых из растворенных в крови питательных веществ и продуктов клеточной жизнедеятельности; для больших белковых молекул, находящихся в растворенном состоянии внутри клетки, она непроницаема. Поэтому белки, столь важные для биологических процессов, остаются внутри клетки.

Осмотическое давление внутри организма является важным фактором, определяющим распределение воды между различными его частями, его значение огромно. У человека поддерживается постоянство осмотического давления крови и других биологических жидкостей. Осмотическое давление крови имеет значение в пределах 740-780кПа (7,7атм) при температуре 37⁰С. В организм человека и животных можно вводить в больших количествах (литрами) только изотонические растворы, которые не изменяют осмотического давления биологических жидкостей организма. Такие растворы вводят, например, при тяжелых операциях для возмещения потерь крови, при обезвоживании организма и других патологиях. В связи с этим лекарственные препараты, предназначенные для введения в кровь, растворяют

в изотоническом растворе. Если бы вводимые лекарственные препараты были изготовлены на воде или очень сильно разбавленном (гипотоническом по отношению к цитоплазме) растворе, осмотическое давление, заставляя воду проникать в клетки крови, приводило бы к их разрыву. По этой причине ни в коем случае при анализе крови нельзя использовать мокрую пробирку. Молекулы воды в пробирке будут передвигаться внутрь эритроцита, эритроцит набухнет и лопнет и анализ будет неверным.

Если же ввести в кровь слишком концентрированный раствор хлорида натрия (5 - 10% гипертонические растворы), то вода из клеток будет выходить наружу, и клетки сожмутся. В случае растительных клеток происходит отрыв протопласта от клеточной оболочки, что называется плазмолизом. Обратный же процесс, происходящий при помещении сжавшихся клеток в более разбавленный раствор, — соответственно, деплазмолизом.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Применение гипертонических растворов в медицине

Гипертонический раствор (2%, 5%, 10%, 15%) - это раствор в котором концентрация солей выше и следовательно осмотическое давление выше, чем в плазме крови. К ним относятся растворы, содержащие более 0,9% солей.

Гипертонические растворы широко применяются в медицине. В хирургии при лечении гнойных ран применяют гипертонические повязки, представляющие собой марлевые полоски, смоченные в гипертонических растворах NaCl и введенные в гнойные раны; согласно явлению осмоса ток раневой жидкости направляется по марле наружу.

Это способствует очищению раны от гноя, микроорганизмов и пр.



В качестве слабительных средств используют гипертонический раствор $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Слабительное действие растворов этих солей объясняется переходом больших количеств воды из слизистой оболочки в просвет кишечника. Для устранения запора вводится 75 мл раствора концентрации NaCl 5% ректально. Гипертонические растворы используются при



лечении воспалительных процессов в организме. Воспаление – накопление жидкости. Введение 40% раствора глюкозы способствует откачиванию жидкости из организма. Небольшие количества гипертонического раствора вводят внутривенно при глаукоме, вызванной вследствие повышения внутриглазного давления, чтобы «оттянуть» избыточное количество влаги из передней камеры глаза. Кроме того гипертонический раствор применяют для полосканий горла, носа, десен, для ванн, обтираний. 2 – 5% растворы используют для промывания желудка при отравлении нитратом серебра. Внутривенно используют при отёке лёгких и внутренних кровотечениях. Капельно 10% раствор медленно вводится по 10 – 20 мл раствора при желудочном, кишечном, легочном кровотечении, чтобы усилить диурез.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Применение физиологического раствора в медицине

Изотонические растворы – это растворы, у которых осмотическое давление равно осмотическому давлению плазмы крови. К ним относят растворы, имеющие концентрацию соли NaCl 0,86%, глюкозы 4,5 – 5% и другие. Одним из таких растворов является *физиологический раствор* (раствор Рейгера) - это раствор 0,86% хлорида натрия – NaCl, который широко применяется в медицине в качестве лечебного препарата.

Оболочка эритроцитов обладает свойством полупроницаемости и непроницаема для ряда катионов и анионов, но она свободно пропускает воду. В физиологическом растворе в клетку и из клетки молекулы воды перемещаются в равном количестве в обе стороны и клетка сохраняет все жизненно важные функции, осуществляя процессы дыхания, размножения, обмена веществ.

У человека поддерживается постоянство осмотического давления крови и других биологических жидкостей.



Осмотическое давление крови имеет значение в пределах 740-780 кПа (7,7атм) при температуре 37⁰С. При больших потерях крови после операции, при обезвоживании организма и других патологиях капельным методом в организм вводится физиологический раствор, так

как его осмотическое давление равно осмотическому давлению плазмы крови. Вводят физраствор внутривенно, внутримышечно, подкожно, в прямую кишку, а также используют наружно. Самый частый способ введения – это капельницы внутривенно. Благодаря идентичности плазме физраствор является отличной основой для разведения других медикаментов.

При некоторых заболеваниях – тяжелые длительные поносы, неукротимая рвота, холера, обширные ожоги хлорид натрия выделяется из организма в больших количествах. Также его много теряется с потом при физических нагрузках. В таких случаях в организме вследствие недостатка хлорида натрия развивается ряд патологических явлений: спазмы, судороги, нарушения кровообращения, угнетение ЦНС и в организм необходимо вводить капельно, внутривенно физраствор. В случае

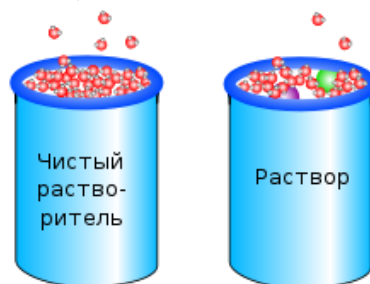


обезвоживания организма физраствор нормализует водно-солевой баланс в организме. Физраствор широко применяют также для проведения ингаляций. *Ингаляции с физраствором* – эффективный метод терапии при болезнях, затрагивающих бронхи и легкие. Физраствор эффективен для промывания носа и для промывания глаз у детей. Промывание носа физраствором является эффективным лечением и профилактикой развития острых респираторных заболеваний. Для очищения достаточно обычной пипеткой закапать несколько капель средства.

3.2.5. Давление пара над раствором. Закон Рауля. Криоскопия и эбулиоскопия

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

Давление насыщенного пара над жидким растворителем (над водой) выше, чем над раствором малолетучего вещества. Это объясняется тем, что в



первом случае вся поверхность испарения со стороны жидкой фазы занята только молекулами растворителя, а во втором случае часть этой поверхности занята молекулами растворенного вещества, которые могут удерживать близлежащие молекулы растворителя силами химической связи.

В 1886 году Ф.М.Рауль установил закон:

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества, т.е. отношению количества молей растворенного вещества к суммарному количеству молей растворенного вещества и растворителя:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + N}$$

P_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем;

P – давление насыщенного пара над раствором;

n и N – число молей растворенного вещества и растворителя в определенном объеме раствора;

Закон Рауля, как и закон Вант-Гоффа, справедлив только для идеальных растворов. Для раствора электролитов формула будет следующей:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{in}{in + N}$$

i – изотонический коэффициент Вант Гоффа.

Следовательно, давление насыщенного пара для раствора всегда меньше, чем для чистого растворителя.

Повышение температуры кипения раствора – *эбуллиоскопия*, понижение температуры кристаллизации раствора – *криоскопия*.

Кипение представляет собой фазовый переход, при котором происходит превращение жидкости в пар, причем пузырьки пара образуются во всем объеме жидкости.

Температурой кипения жидкости называют ту температуру, при которой давление насыщенного пара над данной жидкостью равно внешнему. При этой температуре и соответствующем ей давлении насыщенного пара, устанавливается равновесие между жидкой и газообразной фазами (скорость испарения равна скорости обратного процесса конденсации). Обе эти фазы могут существовать в течение длительного времени.

Температура, при которой данная жидкость кипит в условиях давления 101325 Па, называют нормальной температурой кипения.

Замерзание представляет собой фазовый переход, при котором происходит превращение жидкости в твердое вещество, частицы которого образуются во всем объеме жидкости.

Температурой замерзания (кристаллизации) жидкости называют ту температуру, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно давлению насыщенного пара над выпадающим из нее кристаллами твердой фазы.

Температура кристаллизации раствора вещества всегда ниже, чем температура кристаллизации чистого растворителя.

Из закона Рауля вытекает следствие:

Повышение температуры кипения, а также понижение температуры кристаллизации разбавленных растворов прямо пропорционально моляльности раствора.

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \cdot v(X)$$

$$\Delta T_{\text{крист.}} = K \cdot v(X)$$

$v(x)$ – моляльность раствора. E и K – эбуллиоскопические и криоскопические константы, значения которых зависят от природы растворителя. Для расчета повышения температуры кипения и понижения точки замерзания электролитов должен быть введен в качестве сомножителя изотонический коэффициент Вант-Гоффа i .

$$\Delta T_{\text{кип.}} = i E \cdot v(X)$$

$$\Delta T_{\text{крист.}} = i K \cdot v(X)$$

Закон Рауля лежит в основе экспериментальных методов определения молярных масс растворенных веществ путем наблюдения, вызываемого или повышением точки кипения, или понижением точки замерзания растворителя.

Методы эбуллиоскопии и криоскопии широко используются в физико-химическом изучении биологических объектов.

Зная повышение температуры кипения раствора определенной моляльности, можно заранее сказать, какими будут понижение температуры кристаллизации, относительное понижение давления насыщенного пара и осмотическое давление для полученного раствора.

Ситуационные задачи

1. В хирургии применяются "гипертонические повязки". Это марлевые полоски, смоченные в гипертоническом растворе NaCl и введенные в гнойные раны. Рассчитайте осмотическое давление 10% /масс/ гипертонического раствора NaCl. ($\rho=1,05$ г/мл, $\alpha=0,89$, $t = 37^{\circ}\text{C}$). Объясните, на чем основано действие "гипертонической повязки".

2. Вычислите осмотическое давление 0,85% /масс./ раствора NaCl, полностью диссоциируемого при 37°C ($\rho=1,04$ г/мл). Является ли этот раствор изотоничным крови? Какова молярная концентрация данного раствора?

3. Можно ли вводить внутривенно в больших объемах (литрами) 3% (масс.) раствор глюкозы ($\rho=1,011$ г/мл)?

4. 125 мл раствора, содержащего 1,5 г сахарозы, имеет осмотическое давление при 12°C равное 83,14 кПа. Определите относительную молекулярную массу сахарозы.

Тестовые вопросы

1. **От какого параметра зависит величина осмотического давления?**
 - А. параметра сосуда
 - Б. количества растворителя
 - В. внешнего давления
 - Г. температуры
2. **Какую зависимость выражает закон Вант-Гоффа?**
 - А. растворимости газов от концентрации
 - Б. растворимости газов в жидкости от температуры
 - В. осмотического давления от количества растворенного вещества
 - Г. растворимости газов от внешнего давления
3. **Объясните явление плазмолиза в организме?**
 - А. разрыв оболочки клетки, обусловленный проникновением в неё воды
 - Б. миграция молекулы воды из раствора в клетку
 - В. миграция молекулы воды из клетки в раствор
 - Г. сморщивание клетки, обусловленное потерей воды
4. **Объясните явление гемолиза в организме?**
 - А. разрыв оболочки клетки, обусловленный проникновением в неё воды
 - Б. миграция молекулы воды из раствора в клетку
 - В. миграция молекулы воды из клетки в раствор
 - Г. сморщивание клетки, обусловленное потерей воды
5. **Какой ответ, характеризует изотонический коэффициент?**
 - А. показывает во сколько раз, измеренное осмотическое давление превышает расчетное значение
 - Б. для электролитов он равен единице
 - В. показывает, во сколько раз рассчитанное осмотическое давление превышает наблюдаемое
 - Г. для неэлектролитов он больше единицы
6. **В каких единицах измеряется осмотическое давление?**
 - А. моль/л
 - Б. кПа
 - В. кДж.
 - Г. кДж/моль
7. **Какой концентрации раствор NaCl можно вводить внутривенно в больших количествах?**
 - А. 5%
 - Б. 0,86%
 - В. 10%
 - Г. 20%
8. **Какие органы участвуют в поддержании изоосмии?**
 - А. ткани печени, подкожной клетчатки, почки
 - Б. ткани печени, почки, сердце
 - В. ткани подкожной клетчатки, сердце, легкие
 - Г. ткани печени, почки, легкие
9. **Укажите математическое выражение закона Рауля**

А. $P_0 - P/P_0 = n/n + N$

Б. $p=cRT$

В. $M = mRT / PV$

Г. $PV=nRT$

10. Укажите гипертонический раствор

А. 0,86% раствор NaCl Б. 10% раствор NaCl В. 0,5%раствор NaCl

Г. 0,85% раствор глюкозы

Глава 3.3.

Кислотно – основное равновесие. Буферные растворы

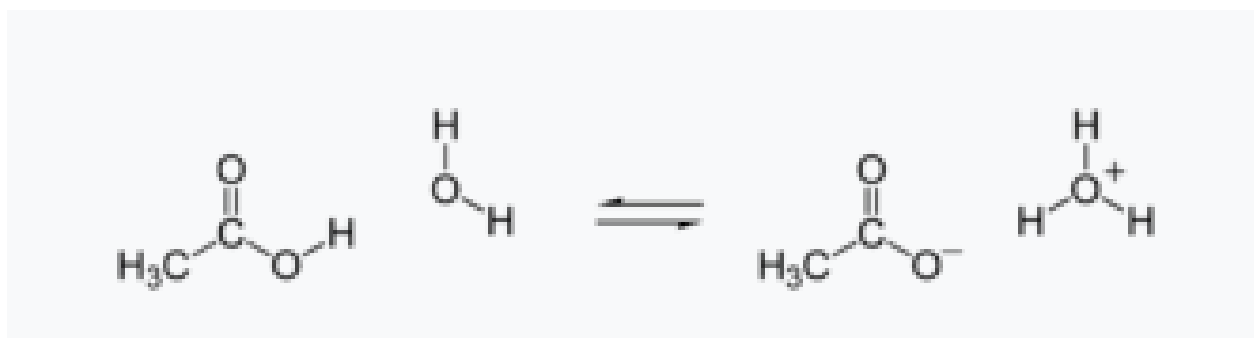
Постоянство концентрации ионов водорода является одной из существенных констант внутренней среды живых организмов. Например, pH крови человека равно $7,4 \pm 0,04$, желудочного сока – $1,85 \pm 0,15$, слюны – $6,60 \pm 0,30$, мочи – $5,0-8,0$ и т.д.

Значительные изменения pH биологических систем, в первую очередь крови, могут привести к серьезным нарушениям жизнедеятельности и в конечном счете к гибели. Изменение реакции среды в кислую сторону в живом организме называется *ацидозом*, в щелочную – *алкалозом*. Для жизни опасен и ацидоз, и алкалоз. Отклонение pH от нормы снижает активность ферментов, нарушая нормальный ход реакций в клетках, что может явиться причиной возникновения некоторых заболеваний. При ряде заболеваний происходит нарушение кислотно – щелочного равновесия в организме человека. Например, при тяжелых формах диабета наблюдается ацидоз, при циррозе печени – алкалоз.

Определение pH различных биологических жидкостей является необходимостью в медицинской практике.

3.3.1. Основы протолитической теории кислот и оснований

Впервые в 1887 году шведским химиком С.Аррениусом была создана теория электролитической диссоциации, согласно которой *кислоты* — это вещества, образующие в водном растворе гидратированные катионы водорода H^+ (ионы гидроксония H_3O^+) и анионы кислотного остатка. *Основания* — вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием катионов металла или аммония и гидроксид-анионов OH^- . Например, схема электролитической диссоциации уксусной кислоты в водном растворе следующая:



Эта теория описывает реакции достаточно сильных кислот и оснований друг с другом и свойства их водных растворов. На основе этой теории по значению степени и константы диссоциации электролиты классифицированы на сильные и слабые. Однако применение теории Аррениуса ограничивается водными растворами. Кроме того, она не дает возможность объяснить наличие основных свойств аммиака, фосфина и других соединений, не содержащих гидроксогрупп.

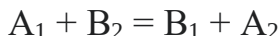
В 1923 году независимо друг от друга датским учёным Й. Бренстедом и английским учёным Т. Лаури была предложена *протолитическая (протонная) теория кислот и оснований*. В ней понятие о кислотах и основаниях было объединено в единое целое, проявляющееся в кислотно-основном взаимодействии (А — кислота, В — основание):



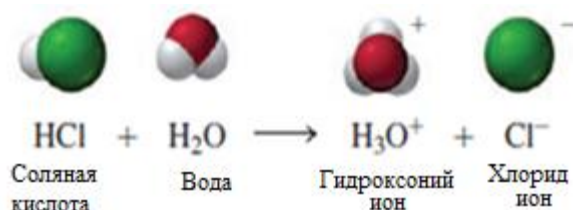
Согласно этой теории *кислотами* являются молекулы или ионы, способные быть в данной реакции донорами протонов, а *основаниями* являются молекулы или ионы, присоединяющие протоны (акцепторы). Кислоты и основания получили общее название протолитов.

Сущностью кислотно-основного взаимодействия является передача протона от кислоты к основанию. При этом кислота, передав протон

основанию, сама становится основанием, так как может снова присоединять протон, а основание, образуя протонированную частицу, становится кислотой. Таким образом, в любом кислотно-основном взаимодействии участвуют две пары кислот и оснований, названные Брёнстедом *сопряженными*:



Одно и то же вещество в зависимости от условий взаимодействия может быть как кислотой, так и основанием (амфотерность). Например, вода при взаимодействии с сильными кислотами выступает в роли основания:



При взаимодействии с аммиаком — в роли кислоты:

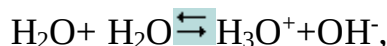


Следует помнить, что в водных растворах все ионы гидратированы, в том числе и катионы водорода. Гидратированные катионы водорода H_3O^+ называют гидроксоний – ионами. Однако часто для упрощения в уравнениях реакции пишут H^+ , а не H_3O^+ .

Реакции нейтрализации согласно протолитической теории рассматриваются как переход протона от кислоты к основанию.

3.3.2. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода, являясь весьма слабым электролитом, в очень незначительной степени диссоциирует с образованием ионов гидроксония и гидроксида:



или в упрощенном виде



В соответствии с законом действующих масс можно записать:

$$K_{\text{дисс.}} = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) / c(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Считая концентрацию недиссоциированных молекул воды величиной постоянной $c(\text{H}_2\text{O}) = 55,55$ моль/л, можно написать выражения:

$$K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 = 10^{-14}$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14}.$$

$K_{\text{H}_2\text{O}}$ – ионное произведение воды.

Таким образом, в воде или в разбавленном водном растворе произведение концентрации ионов H^+ и OH^- есть величина постоянная. Она имеет значение 10^{-14} при 22°C . Реакцию раствора характеризуют концентрацией ионов H^+ .

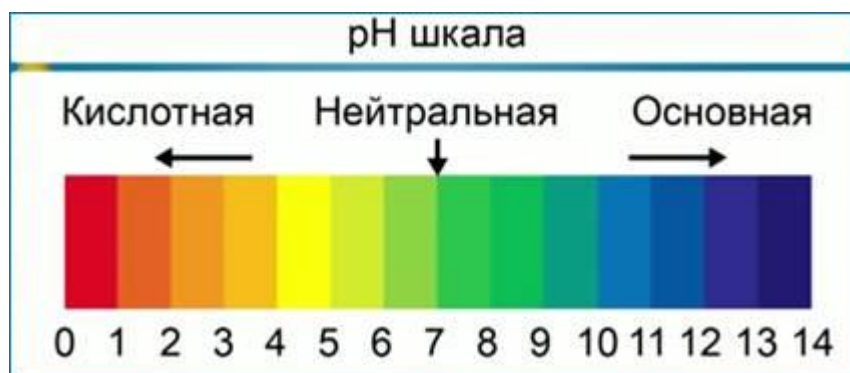
Нейтральные растворы: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7}$ моль/л

Кислотные растворы: $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-) > 10^{-7}$ моль/л

Щелочные растворы: $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-) < 10^{-7}$ моль/л

Более удобно и просто реакцию раствора характеризовать водородным показателем – pH. Водородный показатель pH равен отрицательному логарифму концентрации ионов водорода

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$$



Нейтральные растворы: $\text{pH} = 7$

Кислотные растворы: $\text{pH} < 7$

Щелочные растворы: $\text{pH} > 7$

Отрицательный логарифм концентрации гидроксидных ионов называется pOH и равен

$$pOH = -\lg c(OH^-)$$

Следовательно, $pH + pOH = 14$, отсюда

$$pH = 14 - pOH;$$

$$pOH = 14 - pH$$

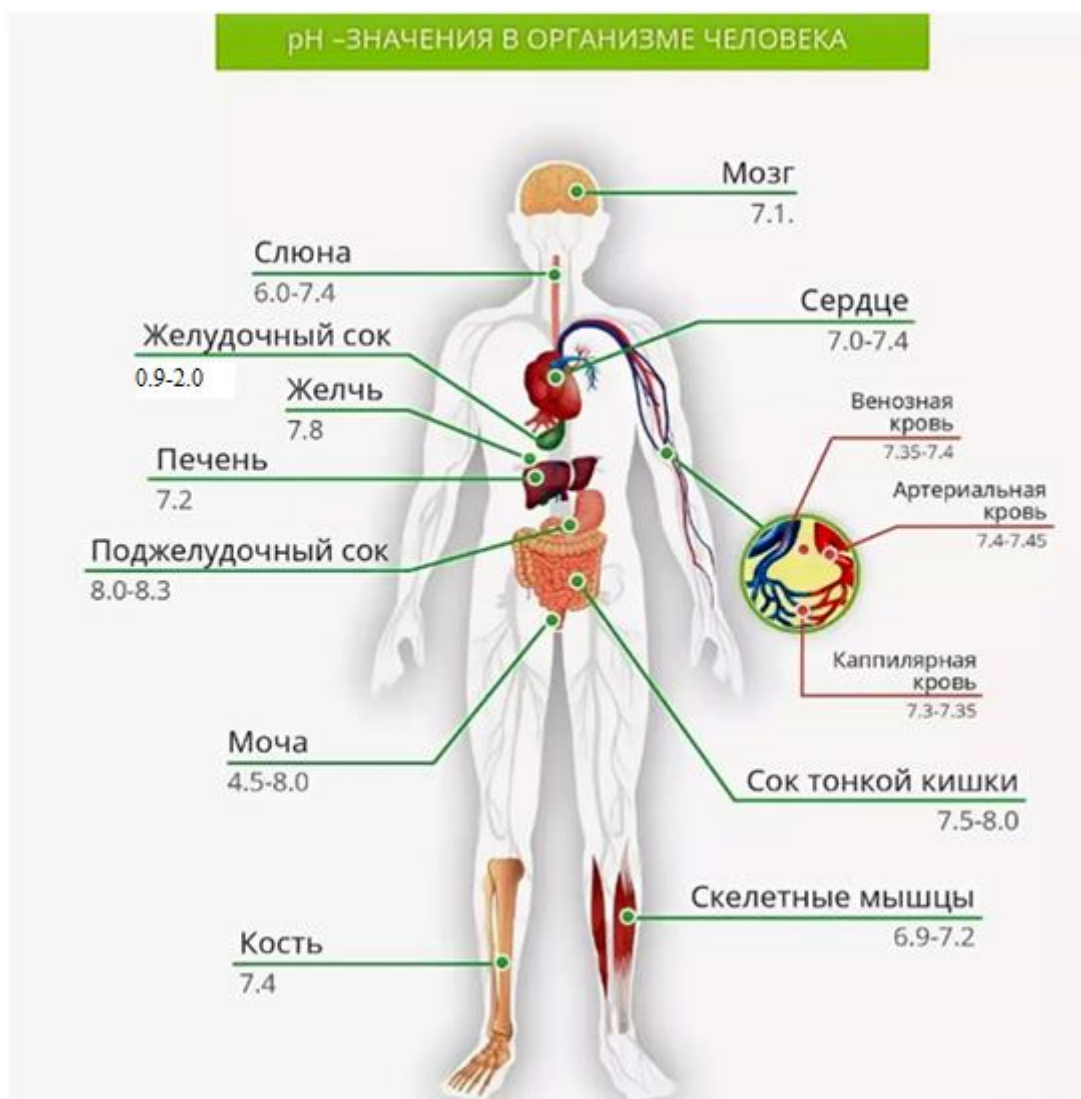
ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Водородный показатель биологических жидкостей

Все физиологические жидкости организма (желудочный сок, плазма крови, внеклеточная, внутриклеточная и спинномозговая жидкости) представляют собой водные растворы. Компонентами данных систем являются катионы и анионы сильных электролитов (K^+ ; Na^+ ; Mg^{2+} ; HPO_4^{2-} ; $H_2PO_4^-$; HCO_3^- ; Cl^-), а также органические соединения (глюкоза, полисахариды, белки и др.), являющиеся слабыми электролитами. Важными функциями электролитов организма являются: поддержание осмотического давления и значения ионной силы биологических жидкостей, влияние на биоэлектрические потенциалы, свертывание крови и др. Особенную физиологическую активность проявляют ионы водорода и гидроксид-ионы, которые определяют кислотность внутренних сред организма, влияют на активность ферментов и др.

Кислотность биологических жидкостей, количественной характеристикой которой является водородный показатель – pH , является одной из основных физико-химических характеристик жидкостных сред организма, определение которой позволяет сделать вывод относительно физиологического и патологического **функционирования организма.**



Все биологические жидкости организма в норме имеют определенные значения pH (таблица 3.3.2.1.). Отклонение от физиологического значения pH приводит к различным патологиям.

Таблица 3.3.2.1. Значение pH различных биологических жидкостей и тканей организма человека

Биосистемы	Среднее значение pH	Физиологические границы изменения pH
1. Плазма крови	7,36	7,30-7,45
2. Спинно-мозговая жидкость	7,6	7,4-7,80
3. Слезная жидкость	7,4	7,3-7,5

7. Желчь в желчном протоке	6,8	6,2-6,8
8. Желчь в пузыре	7,6	7,4 - 7,8
10. Калл	7,7	7,0-7,5
11. Сок толстой кишки	8,75	8,5-9,0
12. Молоко	6,75	6,6-6,9
13. Кожа	-	6,2-7,5
14. Внутривенная жидкость	6,45	6,4-6,5

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Роль pH в химии и биологии

Кислотность среды имеет важное значение для множества химических процессов, и возможность протекания или результат той или иной реакции часто зависит от pH среды. Водородный показатель pH широко используется для характеристики кислотно-основных свойств различных биологических сред. Кислотность реакционной среды особое значение имеет для биохимических реакций, протекающих в живых системах. Концентрация в растворе ионов водорода часто оказывает влияние на физико-химические свойства и биологическую активность белков и нуклеиновых кислот, поэтому для нормального функционирования организма поддержание кислотно-основного гомеостаза является задачей исключительной важности. Динамическое поддержание оптимального pH биологических жидкостей достигается благодаря действию буферных систем организма.

В организме человека в различных органах водородный показатель различен. Нормальный pH крови составляет 7,36, то есть кровь имеет слабоосновную реакцию (с колебаниями от 7,34 у венозной крови до 7,40 у артериальной). В зависимости от биохимических изменений в крови может наблюдаться ацидоз (увеличение кислотности) или алкалоз (увеличение основности), однако совместимый с жизнью диапазон pH крови невелик, поскольку уже при уменьшении pH до 6,95 наступает потеря сознания, а

смещение реакции крови в щелочную сторону до $pH = 7,7$ вызывает тяжелейшие судороги. Поддержание кислотно-основного баланса крови в



допустимых пределах осуществляется мощными

буферными системами крови.

Нормальный водородный показатель желудочного сока (в просвете тела желудка натошак) равен $0,9 - 2,0$. У

сока тонкой кишки pH в норме составляет $7,5 - 8,0$, при усилении секреции достигает $8,6$. У сока толстой кишки в норме pH равен $8,5 - 9,0$. Отклонение значения pH биологических жидкостей от физиологического значения приводит к тяжелой патологии. Большая часть ферментов при повышении кислотности снижает активность, образуются камни в почках, начинаются воспалительные процессы и возникает хроническая недостаточность почек. Кислая среда во рту разрушает зубную эмаль ещё в раннем детстве. Затем начинаются воспалительные процессы во рту, стоматиты, страдает иммунитет.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Методы определения значения pH

Водородный показатель – pH растворов можно определять с помощью индикаторов, измерять pH -метром или определять аналитически путём, методом кислотно-основного титрования.

- Для грубой оценки концентрации водородных ионов широко используются кислотно-основные индикаторы — органические вещества-красители, цвет которых зависит от pH среды. К наиболее известным индикаторам

принадлежат лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый (метилоранж) и другие. Изменение окраски каждого индикатора происходит в своём интервале кислотности, обычно составляющем 1-2 единицы.



- Для расширения рабочего интервала измерения pH используют так называемый универсальный индикатор, представляющий собой смесь из нескольких индикаторов. Универсальный индикатор последовательно меняет цвет с красного через жёлтый, зелёный, синий до фиолетового при переходе из кислотной области в основную. Определения pH индикаторным методом затруднено для мутных или окрашенных растворов.



- Использование специального прибора — pH-метра — позволяет измерять pH в более широком диапазоне и более точно (до 0,01 единицы pH). Способ отличается удобством и высокой точностью, особенно после калибровки индикаторного электрода в избранном диапазоне pH, позволяет измерять pH непрозрачных и цветных растворов и потому широко используется.



- Аналитический объёмный метод — кислотно-основное титрование — также даёт точные результаты определения кислотности растворов.

Раствор известной концентрации (титрант) по каплям добавляется к исследуемому раствору. При их смешивании протекает химическая реакция. Точка эквивалентности — конец реакции, фиксируется с помощью индикатора. Далее, зная концентрацию и объём добавленного раствора титранта, вычисляется кислотность раствора.





Влияние кислотно-щелочного баланса на здоровье. Ощелачивание организма в домашних условиях

Кислотно-основное состояние организма является одним из важнейших факторов состояния организма. Активность реакции среды влияет на способность гемоглобина связывать кислород и отдавать его тканям. Величина pH является одним из самых «жестких» параметров крови и колеблется у человека в норме в очень узких пределах – pH артериальной крови составляет 7,34–7,40; венозной – 7,34–7,36. Именно такой водородный показатель (7,34 – 7,40) крови дает возможность успешно освобождаться от шлаков и токсичных веществ и способствует быстрому обогащению организма питательными веществами. Отклонения pH от оптимального диапазона приводят к нарушениям метаболизма, жизнедеятельности клеток (вплоть до их гибели), тканей, органов и организма в целом. Сдвиг показателя pH крови в диапазоне $\pm 0,1$ обуславливает расстройства дыхания и кровообращения; $\pm 0,3$ — потерю сознания, нарушения гемодинамики и вентиляции легких; в диапазоне $\pm 0,4$ и более — чреват гибелью организма. Современный образ жизни способствует образованию большого количества "кислых отходов" в нашем организме, так как многие пищевые продукты имеют кислотный характер. Повышение кислой среды в организме снижает иммунитет, замедляя рост клеток и активность ферментов. Обменные процессы происходят с нарушением нормальных функций, а возникновение бескислородной среды вызывает быстрое размножение раковых клеток. При ощелачивании кислой крови злокачественные опухоли прекращают рост, а затем рассасываются. Ученые подтвердили, что щелочная среда, насыщенная кислородом, является губительной для вирусов, грибков, микробов, бактерий и раковых клеток. В ходе исследований учеными также обнаружено, что у многих онкобольных вследствие нехватки кальция, развивается остеопороз. При добавлении к традиционному лечению кальция наблюдается замедление роста опухоли, так как кальций дает щелочную среду. Очень важную роль в ощелачивании организма играет достаточное употребление чистой воды. Норма ежедневного употребления воды для каждого человека на один килограмм веса – 30 мл обычной воды. Все напитки – чай, кофе, соки, жидкие блюда не могут заменять воду. Рассчитав свою индивидуальную норму, нужно

постараться постепенно заменять эти напитки простой водой. Вода вымывает лишнюю кислоту из организма. Кислотный или щелочной характер пищевых продуктов не зависит от его вкуса или от pH самого продукта, а зависит от того, какую кислотность они дают при расщеплении. Например, лимон кислый на вкус, но он ощелачивает кровь. Мясо на вкус не кислое, однако при расщеплении образует кислую среду. В сырых овощах и зелени компоненты содержат калий, магний и натрий, поэтому их употребление ведёт к ощелачиванию организма. Таким образом, в результате исследований и компьютерных анализов было установлено, что в рационе питания кислотных продуктов должно быть около 20%, а щелочных 80%. В таблице 3.3.2.2. приведены продукты, закисляющие и ощелачивающие организм.



Таблица 3.3.2.2. Продукты, закисляющие и ощелачивающие организм.

защелачивающие	защелачивающие	закисляющие	закисляющие
Финики, инжир, дыни, виноград, папайя, киви, ягоды, яблоки, груши, изюм, курага Тыква, стручковая фасоль, свекла, сельдерей, салат, цуккини, морковь Льняное масло Рапсовое масло Зеленый чай Имбирный чай Помидоры, свежая кукуруза, грибы, капуста, зеленый горох, картофель с кожурой, оливки, соевые бобы,	Лимон, лайм, грейпфрут, апельсин, манго Спаржа, зеленый лук, овощные соки, петрушка, укроп, мята, щавель, сырой шпинат, брокколи Масло черного тмина Травяные чаи, лимонная вода Арбуз, дыня	Белый сахар, коричневый сахар, патока, Картофель (без кожуры), фасоль, нут, колотый горох, чечевица, рис, пшеница, рожь. Кукурузное масло Черный чай, ароматизированные чаи Яйца, масло, йогурт, все молочные продукты	Nutra Sweet, Equal, аспартам, Sweet'n Low Какао, шоколад, Арахис, грецкие орехи, Пшеница, белая мука, печенье, макаронные изделия Кофе, какао, пиво, сладкие газированные воды Все виды мясных изделий (свинина, говядина, курица) Сыр, гомогенизированное молоко, мороженое

При неправильном питании с преобладанием так называемых «кислых» продуктов (жареной, жирной и рафинированной пищи) уровень pH резко снижается, особенно, когда неправильное питание сочетается с нездоровым образом жизни. Изначально организм человека устроен таким образом, что для нормальной работы всех внутренних систем требуется *щелочная среда*, а продукты, приводящие к сильному закислению, способствуют созданию недостатка кислорода в организме, вследствие чего могут развиваться серьезные острые и хронические заболевания.



3.3.3.Буферные системы

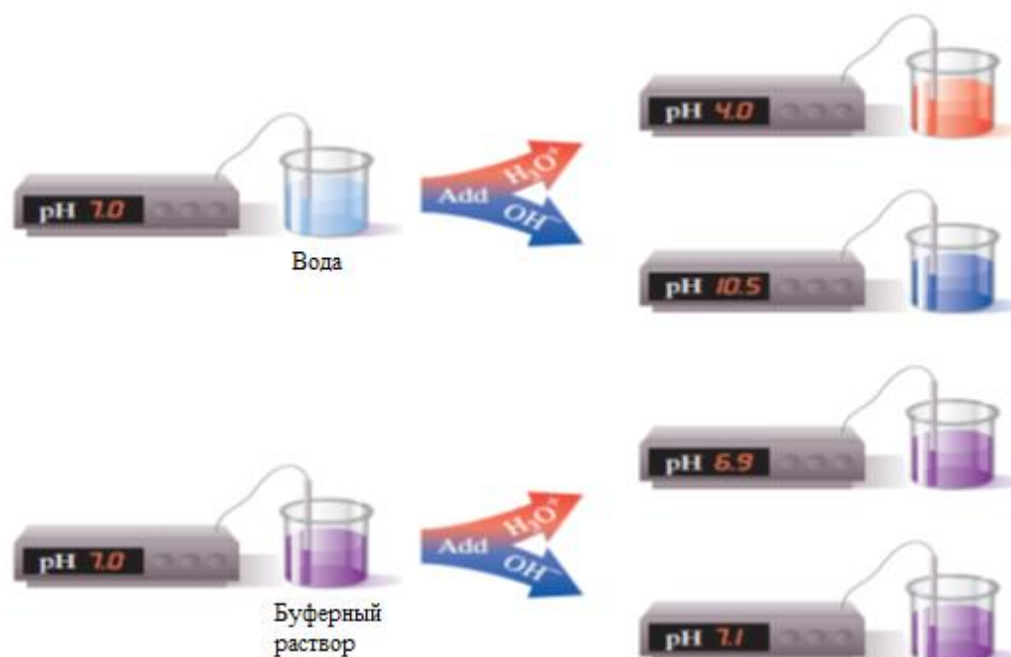
Если взять 2 стакана воды, в первый стакан добавить несколько капель сильной кислоты, в другой несколько капель щелочи и добавить лакмус pH раствора резко изменится в кислую или щелочную сторону. Если взять 2 стакана буферного раствора, в один добавить несколько капель сильной кислоты, в другой несколько капель щелочи и добавить лакмус pH раствора не изменится.

Буферными системами называют растворы, обладающие способностью достаточно стойко сохранять постоянство концентрации ионов водорода как при добавлении небольшого количества сильной кислоты или щелочи, так и при разведении. Они по составу бывают 3 основных типов:

- 1) Системы, состоящие из смеси слабой кислоты и ее соли с сильным основанием;
- 2) Системы, состоящие из смеси слабого основания и ее соли с сильной кислотой;
- 3) Системы, состоящие из смеси кислых солей многоосновных кислот.

Например:





Особый “подкласс” буферных систем представляют буферные системы, образованные из ионов и молекул амфолитов – аминокислотные и белковые буферные системы. Некоторые примеры буферных систем приведены в таблице 3.3.3.1.

Таблица 3.3.3.1. Некоторые буферные системы

I. Слабая кислота и ее соль с сильным основанием			
Название	Состав	Протолитическое равновесие	Буферная зона
Ацетатная	CH_3COOH CH_3COONa	$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$	pH=3,8-5,8
Гидрокарбонатная	H_2CO_3 $NaHCO_3$	$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	pH=5,4-7,4
Формиатная	$HCOOH$ $HCOONa$	$HCOOH \leftrightarrow HCOO^- + H^+$	pH= 2,0-3,2
Гемоглобиновая	$Hb + K^+$	$Hb \leftrightarrow Hb^- + H^+$	pH=7,2-9,2
Оксигемоглобиновая	$HbO_2 + K^+$	$HbO_2 \leftrightarrow HbO_2^- + H^+$	pH=6,0-8,0
II. Слабое основание и ее соль с сильной кислотой			
Аммонийная	$NH_3 \cdot H_2O$ NH_4Cl	$NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+$	pH=8,2-10,2
III. Кислые соли многоосновных кислот			
Фосфатная	NaH_2PO_4 Na_2HPO_4	$H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$	pH=6,2-8,2

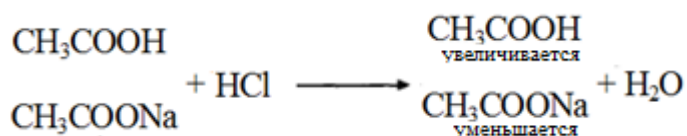
pH буферных смесей можно рассчитать по уравнению Гендерсона – Гассельбаха.

$$pH = pK_{к-м\text{ьл}} - \lg \frac{C_{к-м\text{ьл}}}{C_{соли}} \quad \text{— для кислотного буфера}$$

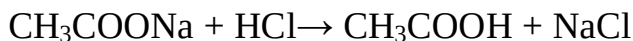
$$pH = 14 - pK_{осн} + \lg \frac{C_{осн}}{C_{соли}} \quad \text{— для основного буфера}$$

3.3.3.1. Механизм действия буферных систем

При добавлении к буферам небольших количеств сильных кислот или щелочей их pH практически не изменяется, так как сильная кислота (щелочь) заменяется эквивалентным количеством слабой кислоты, добавляемая щелочь заменяется эквивалентным количеством соли по уравнению:

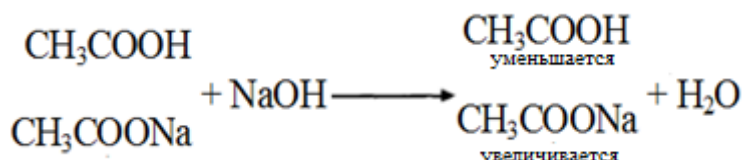


При этом часть CH_3COONa переходит в CH_3COOH .

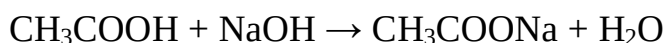


Вследствие этого ионы водорода полностью связываются в слабую уксусную кислоту и не происходит увеличения $c(\text{H}^+)$ и pH.

При добавлении щелочи к этой системе:



Гидроксильные ионы добавляемой щелочи связываются с протоном уксусной кислоты и образуют слабый элетролит H_2O .



Поэтому концентрация $c(\text{OH}^-)$ не увеличивается, вследствие этого pH остается почти неизменным.

Если концентрации компонентов буферных систем больше 0.1, то в уравнениях Гендерсона-Гассельбаха необходимо учитывать коэффициенты активности.

Разведение буферных систем до 100 раз мало отражается на их pH, так как происходит уменьшение концентрации обоих компонентов в одинаковой

степени. Как это видно из приведенных выше уравнений, величина отношения $C_{\text{(кисл.)}} / C_{\text{(основ.)}}$ и концентрации соли не изменяется.

3.3.3.2. Буферные системы крови

Попадание в плазму сильной кислоты вызывает реакцию буферных систем, в результате которой сильная кислота превращается в слабую. То же происходит и при действии на биологические жидкости сильного основания, которое после взаимодействия с буферными системами превращается в слабое основание. В результате указанных процессов изменения рН либо не наступают, либо являются минимальными. Все эти системы имеются в крови, где с их помощью поддерживается $pH=7,36$, несмотря на поступление в кровь из кишечника и тканей значительного количества кислот и небольшого оснований.

Нормальное значение рН крови 7.36 ± 0.05 . Постоянство этих величин обеспечивается одновременным действием бикарбонатной, фосфатной, белковой и гемоглобиновой буферных систем.

1. *Бикарбонатная буферная система* [угольная кислота — H_2CO_3 , бикарбонат натрия — $NaHCO_3$)]- основной буфер межклеточной жидкости и крови, образуется в почках и облегчает выведение H^+ .
2. *Фосфатная буферная система* [одноосновный (NaH_2PO_4) и двухосновный (Na_2HPO_4) фосфат натрия] - облегчает выведение H^+ в канальцах почек. Основная роль состоит в регуляции КОС внутри клеток (особенно почек), поддерживает в крови «регенерацию» гидрокарбонатной системы.
3. *Буферная система белков плазмы* - главный внутриклеточный буфер. В кислой среде она связывает ионы водорода, в щелочной среде — отдает.
4. *Буферная система гемоглобина* [гемоглобин — калиевая соль гемоглобина] - играет основную роль в транспорте CO_2 от тканей к легким, начинает действовать в течении нескольких минут.

Первые три системы особенно важную роль играют в плазме крови, а гемоглобиновый буфер, самый мощный, действует в эритроцитах.

Бикарбонатная буферная система

Бикарбонатный буфер является наиболее важной внеклеточной буферной системой и состоит из слабой угольной кислоты H_2CO_3 и соли

$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$. Угольная кислота образуется в результате взаимодействия углекислого газа и воды:



Угольная кислота в свою очередь диссоциирует на водород и бикарбонат:



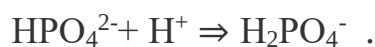
В нормальных условиях (при рН крови около 7,4) в плазме бикарбоната в 20 раз больше, чем углекислоты. Емкость бикарбонатной системы составляет 53 % всей буферной емкости крови. При этом на бикарбонат плазмы приходится 35 % и на бикарбонат эритроцитов 18 % буферной емкости. При образовании в плазме избытка кислореагирующих продуктов ионы водорода соединяются с анионами бикарбоната HCO_3^- . Образующийся при этом в плазме избыток углекислоты поступает в эритроциты и там с помощью угольной ангидразы разлагается на углекислый газ и воду. Углекислый газ выделяется в плазму, возбуждает дыхательный центр и избыток CO_2 удаляется из организма через легкие. Это быстрое преобразование бикарбонатом любой кислоты в угольную, которая легко удаляется легкими, делает бикарбонатный буфер самой лабильной буферной системой. Бикарбонатный буфер способен нейтрализовать и избыток оснований. В этом случае ионы OH^- будут связаны углекислотой и вместо самого сильного основания OH^- образуется менее сильное HCO_3^- , избыток которого в виде бикарбонатных солей выделяется почками. До тех пор, пока количество угольной кислоты и бикарбоната натрия изменяется пропорционально и соотношение между ними сохраняется 1:20, рН крови остается в пределах нормы.

Фосфатная буферная система

Фосфатный буфер является основной буферной системой клеток и состоит из кислых солей ортофосфорной кислоты $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$. Фосфатная буферная система менее мощная, чем гидрокарбонатная, что обусловлено малым содержанием фосфатов в плазме крови. Она обеспечивает 5 % буферной емкости крови. Фосфатная система содержится также в тканях, почках, эритроцитах. Однозамещенная соль обладает кислыми свойствами, так как при диссоциации дает ион H_2PO_4^- , который далее способен выделять ион водорода:



Двузамещенный фосфат обладает свойствами основания, так как диссоциирует с образованием иона HPO_4^{2-} , который может связывать ион водорода:



При нормальном рН в плазме соотношение фосфатных солей NaH_2PO_4 : $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 1:4$. Этот буфер имеет значение в почечной регуляции кислотно-основного состояния, а также в регуляции реакции некоторых тканей. В крови же его действие главным образом сводится к поддержанию постоянства и воспроизводства бикарбонатного буфера.

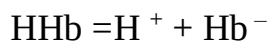
Белковая буферная система

В организме человека большую роль играет белковый буфер, состоящий из протеина (Pt) и его соли, образованной сильным основанием $\text{Pt-COONa} + \text{Pt-COONa}$. Белковая буферная система – представляет собой совокупность альбуминов и глобулинов. Эта система является довольно мощным буфером, который способен проявлять свои свойства за счёт амфотерности белков. Белковая буферная система обеспечивает 7 % буферной емкости крови. Белки плазмы крови содержат достаточное количество кислых и основных радикалов, поэтому эта буферная система действует в зависимости от среды, в которой происходит диссоциация белков. При физиологическом значении $\text{pH} = 7.40$ белки находятся преимущественно в форме «белок – основание» и соль «белка – основания» и ёмкость по кислоте буферной системы выше ёмкости по щелочи. Таким образом, мощность буферных систем плазмы крови убывает в ряду $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^- > \text{белки} > \text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$.

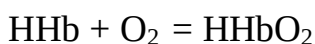
Гемоглобиновая буферная система

Гемоглобиновый буфер $\text{HHb} + \text{KNb}$ является самой емкой буферной системой. На ее долю приходится до 75 % всей буферной емкости крови. Свойства буферной системы гемоглобину придает главным образом его способность постоянно находиться в виде двух форм – восстановленного (редуцированного) гемоглобина HHb и окисленного (оксигемоглобина) HbO_2 . Гемоглобиновый буфер, в отличие от бикарбонатного, в состоянии нейтрализовать как нелетучие, так и летучие кислоты. Окисленный гемоглобин ведёт себя как кислота, увеличивая концентрацию ионов водорода, а восстановленный (дезоксигенированный) – как основание, нейтрализуя H^+ . Переход окисленной формы гемоглобина в восстановленную

форму предупреждает сдвиг рН в кислую сторону во время контакта крови с тканями, а образование оксигемоглобина в легочных капиллярах предотвращает сдвиг рН в щелочную сторону за счет выхода из эритроцитов CO_2 и иона хлора и образования в них бикарбоната. Кислота ($\text{pK}_a = 8.2$), диссоциирует по схеме:



Недиссоциированной части больше, т.е. $c(\text{Hb}^-) : c(\text{HHb}) \approx 1 : 9$, следовательно буферная ёмкость системы HHb/Hb выше по щёлочи, чем по кислоте. В легких HHb реагирует с O_2



и образует оксигемоглобин, который переносится кровью в капиллярные сосуды, откуда O_2 попадает в ткани. HHbO_2 – слабая кислота – $\text{pK}_a(\text{HHbO}_2) = 6.95$. Поэтому при действии доноров протонов в первую очередь будет нейтрализовать анион $\text{H}^+ + \text{Hb}^- = \text{HHb}$, т.к. имеет большее сродство к H^+ . Но при действии оснований – акцепторов протонов – в первую очередь будет реагировать оксигемоглобин $\text{HHbO}_2 + \text{OH}^- = \text{HbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

Система $\text{HHbO}_2 + \text{KHbO}_2$ осуществляет также протонирование HCO_3^- ионов с последующим выделением CO_2 через легкие:



ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Физиологические системы организма, участвующие в поддержании кислотно-основного равновесия

Кислотно-основное состояние поддерживается мощными гомеостатическими механизмами. В их основе лежат особенности физико-химических свойств буферных систем крови и физиологические процессы, в которых принимают участие системы внешнего дыхания, почки, печень,

желудочно-кишечный тракт и др. Химические буферные системы образуют первую линию защиты против изменений рН жидкости организма, действуют для быстрого их предотвращения. Помимо буферных систем в поддержании постоянства рН активное участие принимают физиологические системы, среди которых основными являются легкие, почки, печень, желудочно-кишечный тракт.

Система дыхания играет значительную роль в поддержании кислотно-основного состояния организма, изменяя напряжения CO_2 в крови. Она тесно связана с бикарбонатным буфером. При снижении частоты дыхания увеличивается концентрация CO_2 в крови, что приводит к повышению концентрации H_2CO_3 развивается ацидоз. При повышении частоты дыхания снижается напряжение CO_2 , сжигается количество H_2CO_3 , развивается алкалоз.

Роль *почек* в регуляции активной реакции крови не менее важна, чем деятельность дыхательной системы. Почечный механизм компенсации более медленный, чем респираторный. Полноценная почечная компенсация развивается только через несколько дней после изменения рН. Экскреция кислот при обычной смешанной пище у здорового человека превышает выделение оснований, поэтому моча имеет кислую реакцию (рН 5,3–6,5) и концентрация в ней ионов водорода примерно в 800 раз выше, чем в крови. Почки вырабатывают и выделяют с мочой количество ионов водорода, эквивалентное их количеству, непрерывно поступающему в плазму из клеток организма, совершая при этом замену ионов водорода, секретлируемых эпителием канальцев, на ионы натрия первичной мочи.

Печень окисляет до конечных продуктов недоокисленные вещества крови, оттекающей от кишечника; синтезирует мочевины из азотистых шлаков, в частности из аммиака и из хлорида аммония, поступающих из желудочно-кишечного тракта в кровь портальной вены; печени присуща выделительная функция и поэтому при накоплении в организме избыточного количества кислых или щелочных продуктов метаболизма они могут выделяться с желчью в желудочно-кишечный тракт. При избытке кислот в печени усиливается их нейтрализация и одновременно тормозится образование мочевины. Неиспользованный аммиак нейтрализует кислоты и увеличивает выведение аммонийных солей с мочой. При возрастании количества щелочных валентностей мочевинообразование возрастает, а аммиогенез снижается, что сопровождается уменьшением выведения с мочой аммонийных солей.

Концентрация водородных ионов в крови зависит также от деятельности желудка и кишечника. Клетки слизистой желудка секретируют соляную кислоту в очень высокой концентрации. При этом из крови ионы хлора выделяются в полость желудка в соединении с ионами водорода, образующимися в эпителии желудка с участием карбоангидразы. Взамен хлоридов в плазму в процессе желудочной секреции поступает бикарбонат.

Поджелудочная железа активно участвует в регуляции pH крови, так как она генерирует большое количество бикарбоната. Образование бикарбоната тормозится при избытке кислот и усиливается при их недостатке.

Кожа может в условиях избытка нелетучих кислот и оснований выделять последние с потом. Это имеет особое значение при нарушении функции почек. При изучении кислотно-щелочного баланса наибольшее значение имеет исследование крови. Показатели в капиллярной крови близки к показателям артериальной.

Костная ткань. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , содержащиеся в костной ткани, могут обмениваться на ионы водорода, компенсируя ацидоз. В тяжелых случаях этот процесс может приводить к декальцификации скелета.

3.3.4. Буферная емкость

Способность буферных растворов противостоять изменению pH при добавлении сильных кислот или щелочей определяется понятием *буферная ёмкость*. По предложению Ван – Слейка буферная ёмкость измеряется количеством эквивалентов кислоты или щёлочи (моль, ммоль), которое нужно добавить к 1 литру буферного раствора, чтобы изменить pH на единицу.

$$B = \frac{c}{pH_1 - pH_2}, \text{mol/l}$$

c – количества эквивалентов кислоты или щёлочи, добавленные к буферному раствору объёмом 1 литр, а ΔpH – наблюдаемое при этом изменение pH , т.е. $|pH_1 - pH_2|$. Практически буферную ёмкость определяют титрованием точно отмеренного объёма буферного раствора сильной

кислотой (HCl) или щелочью (KOH, NaOH) в присутствии кислотно – основных индикаторов. Буферная ёмкость определяется двумя факторами:

1. Концентрацией кислотно-основной пары – чем выше концентрация кислотно-основной пары, тем выше буферная ёмкость.
2. Соотношением концентраций компонентов.

С ростом концентрации, составляющих буфер кислоты (щелочи) и соли увеличивается буферная емкость системы. Таким образом, pH буферной смеси зависит только от соотношения компонентов и $K_{\text{дисс.}}$ слабой кислоты или основания, а буферная емкость зависит от соотношения компонентов и их концентрации. Наибольшей буферной ёмкостью обладают растворы с соотношением концентраций или количеств компонентов 1 : 1. При отклонении от этого соотношения буферная ёмкость заметно снижается и практически падает до 0, если соотношение $C(\text{соль})/C(\text{кисл})$ или $C(\text{соль})/C(\text{осн})$ станет меньше 0.1 или больше 10. Таким образом, интервал значений pH, в котором буферная система активно проявляет свои свойства, составляет приблизительно 2 единицы pH, т.е. $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$ – *зона буферного действия*.

При поддержании pH крови важную роль выполняют белковый, гемоглобиновый, фосфатный и бикарбонатный буфер.

В моче и соке пищеварительных желез большую роль играет фосфатный буфер.

Буферные системы важны для нормальной жизнедеятельности живого организма.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Кислотность слюны и мочи

Изменение уровня pH внутренней среды организма является важным фактором состояния организма. Главными регуляторами кислотно-щелочного баланса в организме человека являются углекислый газ и ионы водорода H^+ . Водород играет основную роль в образовании кислот и щелочей, его концентрация должна находиться в строгих пределах, контролируемых организмом. При отклонении количества ионов водорода от нормального

возникают сбои в работе ферментных систем и функциональных белков, что приводит к развитию различных заболеваний. Очень важно вовремя обратить внимание на изменение уровня pH внутренней среды организма и при необходимости принять неотложные меры. Контролируем pH организма, измеряя pH мочи и слюны.

Реакция мочи взрослого человека при употреблении смешанной пищи слабокислая или нейтральная (pH в пределах 5,0-7,0, в среднем – 6,0). В зависимости от характера

Кислотность мочи в норме и патологии



пищи реакция мочи может колебаться от 4,5 до 8,0. Кислая реакция мочи наблюдается при перегрузке мясной пищей, щелочная – при овощной диете. Кроме того, кислотность мочи изменяется при многих заболеваниях организма.

Щелочность мочи увеличивается при употреблении минеральных вод при рвоте и поносе, хронической инфекции мочевыводящих путей, при циститах и воспалительных заболеваниях мочевого пузыря (кроме циститов, вызванных кишечной палочкой или микобактерией туберкулеза). Кислотность увеличивается при сахарном диабете, туберкулезе почек и мочевого пузыря, почечной недостаточности, при лихорадке, голодании, почечнокаменной болезни, гипокалиемии и гипохлоремии, вливании большого количества изотонического раствора натрия хлорида, у детей при экссудативном диатезе.

Кроме pH мочи, при диагностике состояния здоровья измеряют pH слюны, который зависит от скорости слюноотделения. Обычно кислотность слюны человека равна 6,8-7,4 pH, но при большой скорости слюноотделения достигает 7,8 pH. У детей в среднем кислотность слюны составляет 7,32 pH, у взрослых – 6,40 pH. Низкое значение кислотности (6,2-6,0) слюны не только свидетельствует о нарушении функционирования организма, но и приводит к деминерализации зубной эмали с появлением эрозии твердых тканей и образованием в них полостей – кариеса.



pH биологических жидкостей удобно измерять с помощью индикаторов или электронным pH-метром. С профилактической целью измерять pH мочи рекомендуют 3 раза в сутки в течение 3 дней, pH слюны – дважды в неделю 2-

3 раза в день. Лучшее время для определения уровня pH – за 1 час до еды или через 2 часа после еды.

Буферные системы регулируют кислотность крови, клеточной и межклеточной жидкости и т.д., обеспечивая тем самым оптимальные условия для проявления высокой активности ферментов и гормонов. Нормальное значение pH крови в живом организме поддерживается как бикарбонатной буферной системой, так и мощными системами – гемоглобиновым и оксигемоглобиновым буфером, которые составляют 75% всей буферной емкости крови. Система оксигемоглобин-гемоглобин поддерживает постоянство pH крови в артериях. В моче, пищеварительном соке важен фосфатный буфер. Буферные системы обеспечивают состояние кислотно-основного равновесия, соответствующего в норме – *протолитический гомеостаз*. Постоянство pH биологических жидкостей, тканей и органов обусловлено наличием нескольких буферных систем, входящих в состав этих биообъектов. Буферные системы проявляют свои буферные свойства в некотором диапазоне значений pH (≈ 2 единицы) – называемом *зона буферного действия*.

Ситуационные задачи

1. Вычислить $c(H^+)$ и pH раствора при $c(OH^-) = 10^{-4}$ моль/л.
2. pH желудочного сока больного равно 2,0. Определить $c(H^+)$ желудочного сока и крови.
3. В крови в большой концентрации присутствует бикарбонатный буфер. Рассчитайте, изменится ли pH буферной системы, состоящей из 0,1 моль/л $H_2CO_3 + NaHCO_3$ при одинаковом соотношении компонентов при разведении ее водой в 100 раз; при добавлении 0,01 моль/л растворов HCl и NaOH $K(H_2CO_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$.

Тестовые вопросы

1. Как изменяется концентрация водородных ионов в воде при добавлении кислот?
 - А. концентрация ионов водорода повышается;
 - Б. концентрация ионов водорода уменьшается;
 - В. концентрация ионов водорода не изменяется;
 - Г. концентрация ионов водорода повышается, а затем понижается.

2. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в 0,001молярном растворе HCl?

- А. 10^{-2} Б. 10^{-3} В. 10^{-4} Г. 10^{-11}

3. Согласно протолитической теории к кислотам относят:

- А. вещества способные присоединять протон;
Б. вещества способные отдавать протон;
В. вещества способные как присоединять, так и отдавать протон;
Г. акцепторы протонов.

4. Определить $c(\text{OH}^-)$ если $c(\text{H}^+) = 10^{-5}$.

- А. 10^{-5} Б. 10^{-11} В. 10^{-9} Г. 10^{-6}

5. Какую функцию выполняют буферные системы в организме?

- А. сохраняют постоянство осмотического давления
Б. сохраняют постоянство pH биологических жидкостей
В. уменьшают pH крови
Г. увеличивают pH биологических систем.

6. Зависит ли pH буферной системы от соотношения компонентов?

- А. да Б. нет В. зависит от их агрегатного состояния
Г. зависит от природы компонентов.

7. Какой процент буферной емкости крови составляет бикарбонатный буфер?

- А. 50% Б. 75% В. 25% Г. 100%

8. В каких биологических жидкостях имеется наибольшее значение фосфатного буфера?

- А. кровь Б. моча В. моча и соки пищеварительных желез
Г. сок пищеварительного тракта

9. Определите pH ацетатной буферной системы, концентрация компонентов которой равны соответственно 0,1 моль/л после разбавления в 100 раз.

- А. 4,75 Б. 4,95 В. 9,25 Г. 9,55

10. При добавлении HCl к аммиачному буферу происходит взаимодействие с

- А. CH_3COOH Б. CH_3COONa В. NaCl Г. не взаимодействует



Глава 3.4. Химическая термодинамика

Процесс обмена веществ состоит из взаимосвязанных цепных реакций расщепления одних и образования других веществ. Питательные вещества в виде углеводов, белков, липидов являются источниками новых низкомолекулярных продуктов, образующихся в результате гидролиза, таких как глюкоза, аминокислоты, желчные кислоты и другие. Часть энергии, высвобождающаяся в результате усвоения питательных веществ расходуется на жизненно важные процессы, оставшаяся часть запасается в виде энергии АТФ. Эту часть энергии организм расходует на совершение полезной работы, такой как сокращение мышц, синтез высокомолекулярных соединений, передачу нервных импульсов и на перенос веществ через клеточную мембрану в виде ионов и молекул.

В период роста организма человека (детство, юность) интенсивность процесса ассимиляции превалирует над процессом диссимиляции. По окончании этого периода процесс диссимиляции становится определяющим и запас потенциальной энергии медленно, но стабильно иссякает. С открытием законов сохранения и обмена энергии раздел науки, изучающий взаимопревращения различных видов энергии определился как самостоятельная наука и эта наука называется *термодинамикой*.

Законы термодинамики универсальны для неживой и живой природы. Та область термодинамики, которая занимается изучением энергетических изменений в химических реакциях, называется *химической термодинамикой*. Химическая термодинамика применяет законы термодинамики к поведению веществ в химических реакциях. Методы термодинамики применимы только к макроскопическим системам, состоящим из большого числа частиц.

Любую часть окружающего нас мира, которую мы хотим исследовать или описать с позиций термодинамики, называют *системой*. Система – это совокупность материальных объектов, отграниченных каким-либо образом от окружающей среды. В живых организмах в качестве термодинамических систем можно назвать клетку, митохондрию, сердце, организм, биосферу.

В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой термодинамические системы делятся на:

- открытые, для которых возможен и материальный, и энергетический обмен с другими системами. Живые организмы в целом являются открытыми системами;
- замкнутые (закрытые), для которых возможен обмен тепловой энергией с окружающей средой и невозможен материальный обмен;

- изолированные, для которых невозможен обмен с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

В зависимости от количества смешиваемых фаз они делятся на:

- гомогенные, которые состоят из одной фазы;
- гетерогенные, которые состоят из нескольких фаз.

Фазой называется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачкообразно.

Термодинамика базируется на 4-х законах, биоэнергетика на 1-м и 2-м законах термодинамики.

3.4.1.Химическая термодинамика, как теоретическая основа биоэнергетики

В клетках организма превращения энергии совершаются постоянно и подчиняются законам термодинамики. Однако в живом мире обнаруживаются сложные явления, поэтому энергетика биологических систем представляет большой интерес.

Термодинамика оперирует с изолированными системами. Живая природа – пример открытых систем, и мы не можем указать, где кончается та часть пространства, в которой находятся факторы, влияющие на развитие жизни. Даже космические излучения, не говоря уже о магнитных и электрических полях Солнца, оказывают воздействие на состояние организмов. Для существования любого организма требуются реакции, при протекании которых в организме выделяется тепловая энергия. Немаловажно знать, сколько Джоулей (калорий) получит организм, переваривая пищу. Следовательно, изучение энергетики химических процессов важно для биохимии и медицины.

3.4.2.Взаимосвязь между процессами обмена веществ и энергии в организме

Свойства различных систем в термодинамике характеризуются с помощью термодинамических параметров. Параметры системы, которые можно определить непосредственно, проведя те или иные измерения, называются *основными параметрами*. Это t , P , V (объем системы) и C (концентрации веществ в системе). Различные сочетания основных параметров определяют другие, более общие параметры системы: внутренняя

энергия U , энтальпия H , энтропия S . Все они рассматриваются как функции основных параметров системы.

Переход системы из одного состояния в другое называется процессом. Систему характеризуют также путем измерения теплоты и работы – двух форм обмена энергией между системой и окружающей средой.

Работа – это мера превращения энергии из одной формы в другую. Численно работа равна энергии, превращенной из одной формы в другую в процессе совершения работы.

Энергия – количественная мера определенного вида движения материи при ее превращении из одного вида в другой. Энергия всегда определяет способность системы совершать работу.

3.4.3. Виды энергии

- 1) *Механическая* (кинетическая и потенциальная)
- 2) *Тепловая* – это сумма кинетической энергии хаотического теплового движения всех атомов и молекул вещества. Показателем теплового движения частиц является температура.
- 3) *Химическая* – энергия взаимодействия атомов в молекуле, т.е. это энергия электронов, движущихся по внешним орбиталиям атомов и молекул.
- 4) *Электрическая* – энергия направленного движения электрически заряженных частиц, вызывающая движение этих частиц в электрическом поле.

Энергетические превращения в организме происходят в основном в пределах, описанных четырех видов энергии.

Биохимические (как и химические) реакции всегда сопровождаются выделением или поглощением энергии, чаще всего в форме теплоты. Основным видом «топлива» для организма являются углеводы. Жиры играют роль резервного топлива, своеобразных «бензобаков». В чрезвычайных ситуациях (голод, перегрузки, нервные стрессы) организм начинает сжигать уже не топливо, а свой основной строительный материал – аминокислоты белков. Дефицит белков приводит к дефициту незаменимых аминокислот. Недостаток даже одной из незаменимых аминокислот может привести к возникновению различных заболеваний. Например, уменьшение количества незаменимой аминокислоты – триптофана, участвующего в передаче нервных импульсов в мозге, может привести к психическим заболеваниям.

Одним из основных термодинамических условий существования живой клетки является сохранение ряда постоянных характеристик (T , P , S) внутренних сред организма, которое достигается путем непрерывного обмена

массы и энергии между клеткой и окружающей средой. Постоянство химического состава клетки поддерживается специальными, гомеостатическими системами организма.

Изменение концентрации веществ во внутренних средах организма может явиться причиной его заболевания, а иногда даже и гибели. Так, например, снижение содержания глюкозы в крови до 5 г/л или, наоборот, ее повышение до 30 г/л может привести к смерти.

Энергетика процессов ожирения состоит в нарушении равновесия ряда скоординированных обменных процессов в живом организме. Следствием этого является изменение в крови концентрации глюкозы, инсулина, жирных кислот, холестерина и др.

Нарушение энергетического обмена является причиной ряда трудноизлечимых заболеваний человека.

Термохимический анализ процессов окисления различных продуктов в живых организмах необходим для понимания механизма преобразования различных веществ в энергию. Сравнение энергетики здоровых и больных клеток позволяет разработать раннюю диагностику различных заболеваний и контроль за их развитием. В настоящее время проводятся исследования по поиску взаимосвязей между нарушением энергетического обмена в клетках и протеканием процессов неконтролируемого роста клеток, приводящих в ряде случаев к появлению злокачественных опухолей.

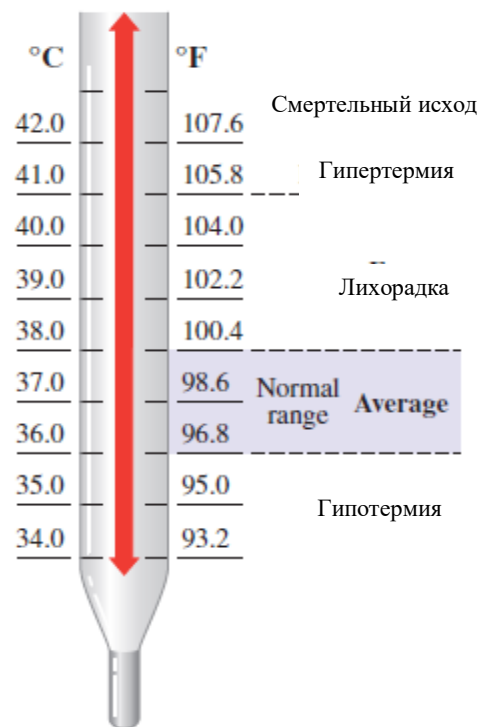
ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Изменение температуры тела

Нормальная температура тела составляет $36,6^{\circ}\text{C}$, но вместе с тем она индивидуально может отличаться на некоторые доли градуса. Отклонение от этой температуры зависит от состояния человека и от того в какой части тела она измеряется. В ротовой полости температура составляет 36°C , в вечерние часы с 18.00 до 22.00 - около $36,1^{\circ}\text{C}$ - $37,2^{\circ}\text{C}$. При повышении температуры тела выше $37,2^{\circ}\text{C}$ организм чувствует недомогание. Обычно у людей, выполняющих тяжёлую физическую нагрузку температура тела бывает повышенной. Например, у марафонцев температура тела может повышаться до 39°C - 41°C . В период физической нагрузки образование энергии в организме превалирует над его расходом. Повышение температуры тела на более чем $3,5^{\circ}\text{C}$ оказывает отрицательное действие на

функции организма. Состояние организма при температуре тела 40°C и выше называется гипертермией и приводит к лихорадочному состоянию, у малолетних детей к нарушению деятельности головного мозга. При этом уменьшается выделение пота, кожа становится сухой, учащается пульс и затрудняется дыхание. Человек в таком состоянии может впасть в кому, что может привести к нарушению деятельности важных внутренних органов и наносит огромный вред человеческому организму. В таких случаях требуется срочное выведение организма из этого состояния, например, с использованием ледяной водяной бани, что даёт хороший положительный эффект.



Обратное изменение температуры тела организма ниже 28.5°C ведёт к состоянию экстремальной гипотермии. При этом наблюдается переохлаждение тела, бледность кожи, уменьшение частоты сердечных ритмов. При температуре ниже 26,7°C человек теряет сознание, нарушается частота дыхания. В таком состоянии кислородная недостаточность восполняется за счёт инъекций глюкозы и солевых растворов. Введение клизмы с теплой водой (37,0°C) повышает температуру внутренних органов.

3.4.4.Первый закон термодинамики

I-закон термодинамики был обоснован в результате многовекового опыта всего человечества. Впервые наиболее обобщенно он был сформулирован в работах М.В.Ломоносова (1744), Гесса (1842), Мейера (врач) и Джоуля (физик 1842), Гельмгольца (физик и физиолог 1847). Он устанавливает взаимосвязь между энергией и работой, выполняемой системой против внешних сил.

$$Q = \Delta U + A$$

Т.е. количество теплоты сообщаемой системе идёт на приращение внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил.

Внутренняя энергия системы – это общая сумма всех видов энергии в данной системе (тепловой, химической, электрической) за вычетом механической.

Для химических реакций под работой против внешних сил в основном подразумевается работа против внешнего давления. В первом приближении она равна произведению давления P на изменение объема ΔV системы:

$$A = P \Delta V = P(V_2 - V_1)$$

Химические процессы обычно протекают при постоянном объеме и при постоянном давлении. Процессы, протекающие при постоянном давлении, называются *изобарными*, а при постоянном объеме – *изохорными*.

При изохорном процессе, поскольку изменения объема системы не происходит, $A = 0$. Тогда переход системы из состояния 1 в состояние 2 происходит при равенстве

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Таким образом, если химическая реакция протекает при постоянном объеме, то выделение или поглощение теплоты Q_V связано с изменением внутренней энергии системы.

Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, больше теплового эффекта реакции, протекающей при постоянном объеме, на величину работы расширения $P\Delta V$.

$$Q_P = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

$$Q_P = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1$$

$$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Обозначим $U + PV = H$.

Тогда:

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Величину H называют *энтальпией* (от греческого *enthalpein* - нагревать) или *теплосодержанием*. *Энтальпия* – функция состояния, она характеризует полную энергию системы в условиях постоянного давления и t и представляет сумму внутренней энергии и работы против внешних сил. Абсолютное ее значение определить невозможно.

Следовательно, если при изохорическом процессе тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы, то в случае изобарного процесса тепловой эффект равен изменению энтальпии системы, т.е.

$$Q_V = \Delta U = \sum U_{\text{прод}} - \sum U_{\text{исх}}$$

$$Q_P = \Delta H = \sum H_{\text{прод}} - \sum H_{\text{исх}}$$

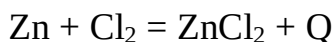
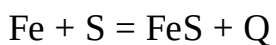
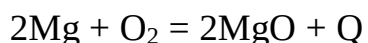
Из первого закона термодинамики вытекают следующие следствия:

1. Невозможно выполнять работу без затраты теплоты извне или в изолированной системе сумма всех видов энергии имеет постоянное значение.

2. Невозможно создать вечный двигатель без затраты энергии извне.
3. Энергия не может возникнуть из ничего и не может исчезнуть в никуда, она лишь переходит из одного состояния в другое в эквивалентных количествах.

3.4.5. Химическая термодинамика. Тепловые эффекты химических реакций

Химические процессы протекают с выделением или поглощением энергии. Горение, соединение металлов с серой или хлором, нейтрализация кислот щелочами сопровождается выделением тепла:



Наоборот, разложение CaCO_3 или растворение NH_4NO_3 протекает с поглощением тепла:

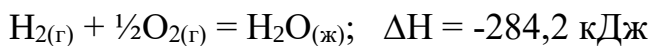


Количество теплоты, выделившейся или поглощённой в процессе химической реакции называется тепловым эффектом химической реакции.

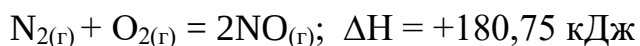
Если внутренняя энергия продуктов реакции меньше, чем у исходных веществ, то реакция идёт с выделением теплоты и этот химический процесс называется *экзотермическим*. Если внутренняя энергия продуктов реакции больше, чем у исходных веществ, то реакция идёт с поглощением теплоты и этот химический процесс называется *эндотермическим*. В случае химической реакции, проведённой при постоянной температуре и постоянном давлении изменение энтальпии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту реакции. Уравнения, в которых наряду с химическими символами указывают агрегатное состояние вещества, а также абсолютную величину и знак теплового эффекта реакции, который относят к одному молю образующегося или исходного вещества, называются термохимическими. Например:



Если тепловые эффекты реакции при постоянном давлении обозначать изменениями *энтальпии* реакции, то в термохимическом уравнении экзотермической реакции изменение энтальпии ΔH имеет отрицательное значение:

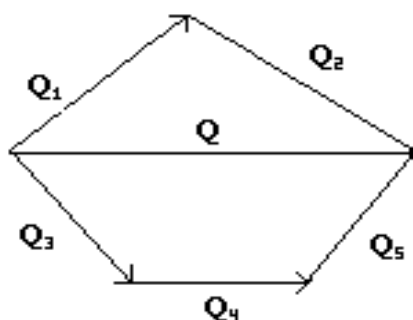


а в эндотермической реакции – положительное:



Тепловые эффекты химических реакций определяются на практике при помощи калориметра. Теоретически, или когда практическое определение теплового эффекта невозможно или затруднено используют закон, открытый в 1836 году в результате измерений теплот различных реакций русским академиком Г.И. Гессом. Согласно закону Гесса: *“тепловой эффект (энтальпия реакции) определяется только природой и состоянием исходных веществ и образовавшихся продуктов и не зависит от пути реакции”*, т.е. от того, образуется ли продукт непосредственно из исходных веществ или через промежуточные соединения. Закон Гесса хорошо иллюстрируется при помощи следующей схемы:

$$Q = Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5$$



т.е. тепловой эффект химической реакции равен сумме тепловых эффектов отдельных её стадий. Для того чтобы можно было сопоставлять тепловые эффекты различных реакций и проводить термохимические расчёты, введено понятие теплового эффекта при стандартных условиях, т.е. при стандартном давлении $P^0 = 101,3$ кПа и температуре 298 К. Тепловой эффект при стандартных условиях ΔH рассчитывают по стандартным теплотам образования и сгорания. *Стандартной теплотой образования ΔH_f^0* называют тепловой эффект реакции образования 1-го моля данного вещества из простых веществ при стандартных условиях. Стандартные теплоты образования простых веществ в устойчивом агрегатном состоянии приняты за ноль. *Стандартной теплотой сгорания ΔH_c^0* называют теплоту, выделяющуюся при сгорании в атмосфере кислорода 1-го моля вещества при стандартных условиях. Стандартные теплоты сгорания простейших оксидов в устойчивых состояниях приняты за ноль. *Стандартной теплотой разложения ΔH_d^0* называют тепловой эффект реакции разложения 1-го моля сложного вещества на простые при стандартных условиях.

Теплотой нейтрализации называется теплота выделяющаяся при образовании 1 моля жидкой воды из ионов водорода и гидроксида при стандартных условиях.

На основании справочных данных о стандартных теплотах образования и теплот сгорания рассчитываются стандартный тепловой эффект химических реакций. Для этого используются выводы из закона Гесса:

Первое следствие. Теплота разложения сложного вещества ΔH_d при стандартных условиях по абсолютной величине равна его теплоте образования ΔH_f и противоположна по знаку, т.е.:

$$\Delta H_d = - \Delta H_f$$

Второе следствие. Тепловой эффект реакции при стандартных условиях ΔH_r равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ, с учётом стехиометрических коэффициентов участников реакции в виде коэффициента n :

$$\Delta H_r = \sum n \Delta H_f (\text{прод}) - \sum n \Delta H_f (\text{исх})$$

Третье следствие. Тепловой эффект реакции горения при стандартных условиях равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот образования продуктов реакции, с учётом стехиометрических коэффициентов участников реакции в виде коэффициента n :

$$\Delta H_r = \sum n \Delta H_{\text{сгорания}} (\text{исх}) - \sum n \Delta H_{\text{сгорания}} (\text{прод})$$

Также, пользуясь законом Гесса можно определять теплоты растворения, а также нейтрализации. *Теплотой растворения* называется количество теплоты, поглощаемое или выделяемое при стандартных условиях в процессе растворения 1 моля вещества в количестве растворителя, достаточного для полной сольватации. Теплотой нейтрализации называется теплота, выделяемая в результате образования при стандартных условиях 1 моля воды из водородных и гидроксильных ионов.

Закон Гесса можно применить не только для определения теплоты при химических реакциях, но и при биохимических процессах. Например, количество теплоты многостадийного процесса окисления углеводов и жиров в организме, и количество теплоты, образованной в реакции горения этих веществ в кислороде имеет одно и то же значение.

3.4.6. Термохимические расчеты и их использование для энергетической характеристики биохимических процессов

Первые попытки установления законов термодинамики для живых организмов были предприняты еще в XVIII веке. Так Лавуазье и Лаплас, измеряя количество тепла и CO_2 , выделяемых морской свинкой в калориметре, пришли к выводу, что окисление вещества в организме и прямое сжигание этого вещества в калориметрической бомбе дают примерно одинаковые тепловые эффекты. Наличие энергетического баланса показало, что организм не является источником новой энергии и, следовательно, I закон термодинамики полностью применим к живым организмам и формулируется следующим образом: *все виды работ в организме совершаются за счет эквивалентного количества энергии, выделяющейся при окислении питательных веществ.*

Биохимические реакции в организме очень сложны и имеют много промежуточных стадий, которые не всегда известны. Однако на основании закона Гесса, зная начальные и конечные продукты реакции, можно рассчитать тепловой эффект сложной биохимической реакции. Закон Гесса используется также для вычисления калорийности пищевых продуктов. Хотя питательные вещества претерпевают в организме сложные превращения, энергетический эффект их равен тепловому эффекту непосредственного сжигания в калориметрической бомбе, поскольку в обоих случаях начальное и конечное состояния реагирующих веществ одинаковы.

На практике тепловой эффект химической реакции измеряется при помощи калориметров. Существуют методы прямой и непрямой калориметрии. Метод непрямой калориметрии, основан на данных исследований газообмена, и введен в связи с тем, что не все вещества из пищевых продуктов, поступивших в организм, подвергаются окислению. Часть вводимых веществ вообще не усваиваются организмом, часть откладывается в жировых депо и не окисляется непосредственно после введения в организм. При прямой калориметрии измеряется все выделяемое человеком тепло.

Методом прямой калориметрии учёные измерили всё выделяемое человеком тепло. Наряду с этим методом непрямой калориметрии измерялось количество поглощенного O_2 , выделенного CO_2 , N_2 , мочевины и др. На основании полученных данных вычислялось количество белков, жиров, углеводов, окисленных в организме. Оказалось, что окисление 1 г жиров дает 9,3 ккал, 1 г углеводов – 4,2 ккал, и 1 г белков до мочевины – 4,2 ккал.

Используя эти данные подсчитывают общее количество энергии, поступившей в организм с продуктами питания. Измеряя количество поглощенного O_2 и выделенного CO_2 за это же время можно установить

дыхательный коэффициент: при окислении углеводов он = 1, белков = 0,8, жиров = 0,7.

В 1775 году французская Академия наук постановила прекратить навсегда рассмотрение каких-либо проектов *perpetuum mobile* – вечного двигателя первого рода. Вечный двигатель – машина, которая однажды будучи пущена в ход совершала бы неограниченно долго работу, не получая энергии извне. К сожалению, до сих пор не было принято решение прекратить рассматривать и проекты «вечных двигателей» второго рода, т.е. устройств, производящих работу за счет охлаждения теплового резервуара, например, воды.

Наблюдения за развитием и энергетикой здоровых и патологических клеток, может служить ранней диагностикой некоторых заболеваний, таких как рак и др. Выявление энергетических возможностей продуктов питания даст возможность разработать правильный рацион для людей, работающих в разных трудовых условиях.

3.4.7. Факторы, определяющие направление термодинамических процессов

Результаты ряда экспериментов показали, что основным критерием направленности реакции является величина изменения энергии и степень беспорядка системы. В термодинамике различают самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Например, самопроизвольно идут процессы, идущие с уменьшением энергии, т.е. экзотермические процессы. В качестве самопроизвольных процессов можно рассматривать смешение газов в результате диффузии, переход теплоты от горячего тела к холодному и другие. Т.е. самопроизвольно идут процессы, идущие с выделением тепла, т.е. экзотермические.

Большинство термодинамических процессов идут с уменьшением энергии, например внутренней энергии или энтальпии. Устойчивым считается состояние с минимальным значением внутренней энергии. Биохимические процессы в организме также относятся к самопроизвольным, т.к. проходят с переходом внутренней энергии в тепловую энергию, часть которой рассеивается в необратимом порядке в пространство. Если, для того, чтобы вернуть систему в исходное состояние не требуется затрата энергии извне, процесс считается обратимым. Обратимость или необратимость процесса оценивается коэффициентом полезного действия (КПД). Согласно законам термодинамики коэффициент полезного действия обратимых процессов равен 1,0. Для необратимых (например биохимических) процессов $\text{КПД} < 1$.

Например для процесса фотосинтеза КПД=0,75, для сокращения мышц КПД=0,4.

Первый закон термодинамики позволяет вести расчёты термохимических превращений в живых и растительных организмах. Однако он не может ответить на все вопросы о направлении изменений в системе и о направлении термодинамических процессов. Для этого вводят ещё одну термодинамическую величину - *энтропию*.

3.4.8. Энтропия. Второй закон термодинамики

Для осуществления термодинамического процесса в определённой степени должен измениться порядок расположения частиц в системе. Частицы стремятся занять наиболее вероятностное положение в системе. Положение вероятности в системе количественно определяется термодинамическим фактором вероятности W . Наиболее равномерному распределению частиц в системе соответствует максимальная величина вероятности. Такая вероятность наблюдается в газовом агрегатном состоянии. Например, несмотря на то, что температура кипения воды выше её температуры кипения, при комнатной температуре вода испаряется переходя в газообразное состояние. Таким образом, согласно законам термодинамики, для любой системы, состояние с наибольшим значением термодинамической вероятности будет наиболее приемлемым. Пребывание в газообразном состоянии является более вероятностным, чем положение в виде жидкости или твёрдого вещества.

С математической точки зрения удобнее пользоваться логарифмированным значением величины термодинамической вероятности, которое называется энтропией и обозначается буквой S .

$$S = k \cdot \ln W$$

Значит, энтропия является функцией беспорядка в системе и увеличивается при переходе от твёрдого в жидкое и далее в газообразное состояние.

Термин энтропия означает с греческого «en» энергия и «trope» - изменение и был введён Клаузиусом в 1850 году. Если процесс является обратимым и проходит в изотермических условиях изменение энтропии зависит от поглощённой теплоты и определяется уравнением:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

Приведённое уравнение является математическим выражением второго закона термодинамики и может быть записано в виде:

$$Q = T\Delta S$$

Как правило величина энтропии предлагается для стандартных условий (298 К, 101,325 кПа) и называется стандартной энтальпией S^0 . Любой физический или химический процесс идёт с уменьшением энтальпии ($\Delta H < 0$) и с возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$). Если ($\Delta S = 0$), то самопроизвольно идут только процессы с положительным тепловым эффектом ($\Delta H < 0$). В изолированной же системе наоборот, при неизменности величины энтальпии ($\Delta H = 0$), самопроизвольно идут процессы с положительным значением энтропии ($\Delta S > 0$). Если же в системе ($\Delta H < 0$) и ($\Delta S > 0$), при оценке направления реакции суммируются оба параметра.

При объединении 1-го и 2-го законов термодинамики получается выражение:

$$T\Delta S = \Delta U + p\Delta V$$

При не совершении работы, изменение внутренней энергии становится равным произведению T и S , которое называется связанной энергией. Если обозначить это произведение $U_{\text{связ.}}$, получим выражение:

$$U_{\text{связ.}} = T \cdot S$$

Связанная энергия, являясь частью общей энергии системы, расходуется в самопроизвольных процессах бесполезно в виде тепловой энергии, без совершения полезной работы (в том числе химической реакции).

Другая часть от общей энергии (H) называется свободной энергией (G) системы или энергией Гиббса. Свободная энергия Гиббса расходуется на совершение полезной работы.

$$H = G + TS$$

Откуда:

$$G = H - U_{\text{связ.}}$$

$$G = H - TS$$

Таким образом, второй закон термодинамики определяет условия возможности проведения термодинамического процесса. Согласно второму закону термодинамики, в процессе взаимопревращения энергии все формы энергии превращаются в другие формы, кроме тепловой энергии, которая частично распространяется в окружающее пространство и не может быть

возвращена в систему. Например при производстве работы в живом организме, определённая часть энергии расходуется на совершение полезной работы, а другая часть распространяется в окружающую среду в виде тепла и называется связанной энергией.

С.Карно, исследуя условия превращения энергии в работу заложил основу для формулировки второго закона термодинамики: количество теплоты, производимое какой-либо системой и обеспечивающее работу теплового двигателя не может быть полностью превращено в работу, оно частично передаётся в окружающую среду (охладитель).

Обобщая всё вышесказанное был сформулирован второй закон термодинамики (формулировка Клаузиуса): *теплота не может самопроизвольно передаваться от холодного тела к горячему. Невозможно создание двигателя второго рода (полностью превращающего тепло в работу* (формулировка В.Оствальда). На основе второго закона термодинамики была установлена взаимосвязь между энергией и количеством теплоты в обратимых и необратимых процессах:

В обратимых процессах энергия полностью не превращается в тепло и по этой причине такие процессы можно вернуть к исходному состоянию;

В необратимых процессах часть от общего количества энергии переходит в тепло, распространяется в окружающую среду и микроизменения в окружающей среде не влияют на направление процесса.

Клаузиус показал, что абсолютное значение энтропии остается неопределенным, определены лишь ее изменения в термически изолированных необратимых системах; в идеальном случае обратимых процессов энтропия остается постоянной.

Поэтому энтропию процесса рассчитывают из уравнения :

$$\Delta S^0_{298} = \sum S^0_{298} (\text{прод.}) - \sum S^0_{298} (\text{исх.})$$

По величине ΔS^0_{298} системы судят о направлении процесса и если $\Delta S > 0$ процесс считается самопроизвольным.

При понижении температуры значение энтропии ΔS^0 стремится к нулю, чем пользуются в криохирургии и криотерапии. Хирургические вмешательства в сердце требуют временной остановки циркуляции крови в течении некоторого небольшого промежутка времени. Это достигается перевязыванием артерии. При обычных условиях этот процесс не должен длиться более 10 минут, но понижая температуру тела до 28-30°C можно продлить время хирургической операции до 25-40 минут. Причиной тому является замедление метаболических процессов в организме при пониженной температуре и предотвращение нарушения деятельности сердца до критического состояния. Например понижении температуры до 28-30°C

уменьшает потребность в кислороде до 25%, замедляет процесс тепловыделения в головном мозге и вдвое уменьшает скорость процессов метаболизма в мышцах.

3.4.9. Термодинамические потенциалы

Устойчивость термодинамической системы определяется совокупностью двух величин – энтальпийного и энтропийного факторов. Первый из них характеризует упорядоченность системы, и так как она сопровождается уменьшением внутренней энергии или энтропии, устойчивость системы возрастает. Второй фактор характеризует беспорядочность в системе, и такое состояние термодинамической точки зрения имеет большую вероятность. Сочетание этих двух функций выражается ещё одной термодинамической функцией, обозначаемой G и называемой энергией Гиббса или *изобарно-изотермическим потенциалом*. Для изобарно-изотермических величина энергии Гиббса рассчитывается по формуле:

$$\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$$

Эта формула является одной из форм математического выражения второго закона термодинамики. Также как ΔH и ΔS , изменение энергии Гиббса может быть определено как разность суммы энергии Гиббса продуктов и суммы энергии Гиббса исходных веществ:

$$\Delta G^0_{\text{сист.}} = \sum \Delta G^0_{\text{прод.}} - \sum \Delta G^0_{\text{исх.}}$$

При постоянных температуре и давлении самопроизвольное течение реакции направлено в сторону уменьшения энергии Гиббса ($\Delta G < 0$).

В состоянии равновесия $\Delta G = 0$. Из этого положения вытекает самое распространённая формулировка второго закона термодинамики – любая термодинамическая система стремится к минимальному значению энергии Гиббса.

В таблице 3.4.9.1. приведены примеры возможности прохождения реакции в зависимости от величин ΔH , ΔS и ΔG .

Если в результате расчёта по формуле:

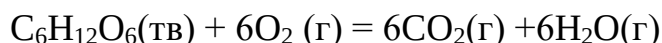
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

получится $\Delta G < 0$ - процесс является самопроизвольным.

Таблица 3.4.9.1. Зависимость возможности термодинамического процесса от величины и знака ΔH , ΔS и ΔG .

Значение и знак функции			Возможность или невозможность процесса	Пример реакции
ΔH	ΔS	ΔG		
-	+	-	Возможен процесс при любых условиях	$C_6H_6(ж) + 7,5O_2(г) = 6CO_2(г) + 3H_2O$
+	-	+	Невозможен процесс ни при каких условиях	$N_2(г) + 2O_2(г) = 2NO_2(г)$
-	-	$\pm$	Возможен процесс при низких температурах	$3N_2(г) + N_2(г) = 2NH_3(г)$
+	+	$\pm$	Возможен процесс при высоких температурах	$N_2O_4(г) = 2NO_2(г)$

В справочных данных приводятся значения изменения энтропии при 298,15°K ΔS^0_{298} и энтальпии ΔH^0_{298} . Они позволяют проводить термодинамические расчёты и определять направление термодинамического процесса. В качестве примера приведём процесс окисления глюкозы:



Рассчитанное значение изменения энтальпии составляет:

$$\Delta H_{\text{сист}} = -2801,68 \text{ кДж/моль}$$

Изменение энтропии составляет: $\Delta S_{\text{сист}} = 259,32 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$

Значит,

$$\Delta G = \Delta H^0_{\text{сист}} - T\Delta S^0_{\text{сист}} = -2801,69 \text{ кДж/моль} - (298,15 \text{ } ^\circ\text{K}) [259,32 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K} / 1000] = -2724,4 \text{ кДж/моль}.$$

Высокая величина отрицательного значения ΔG глюкозы свидетельствует о том, что окисление глюкозы является самопроизвольным процессом. Однако на воздухе глюкоза является достаточно устойчивым соединением. Этот факт указывает на недостатки законов термодинамики, которые дают возможность получать данные о направлении реакции, но при этом не дают никаких сведений о её скорости.

3.4.10. Термодинамика и процессы, проходящие в живом организме

Человеческий организм – это открытая термодинамическая система, обменивающаяся с окружающей средой энергией и веществом. Для понимания механизма превращения энергии веществ в энергию жизненных процессов необходимо изучение энергетики биохимических реакций. На основании теплот образования питательных веществ составляется

необходимый рацион питания для лиц, занимающихся физическим и умственным трудом в различных условиях.

Таблица 3.4.10.1. Состав и энергетическая ценность некоторых продуктов питания

Продукты питания			Состав %			Калорийность	
	Белки	Жиры	Углеводы	Вода	Остаток пепла	Ккал/кг	кДж/кг
Ржаной хлеб	6,3	1,3	46,1	43,9	2,2	2270	9500
Пшеничный хлеб	7,9	0,8	52,6	37,2	1,3	2550	10670
Гречиха (крупа)	12,5	2,5	67,4	14,0	1,8	3510	14690
Макаронные изделия	11	0,9	74,2	13,0	0,6	3580	14380
Сахар	-	-	99,9	0,1	-	4100	17150
Подсолнечное масло (неочищенное)	-	99,8	-	0,2	-	9280	38830
Солёное масло	0,5	83,0	0,5	14,9	1,1	7760	32470
Коровье молоко (жирное)	3,3	3,7	4,7	87,6	0,7	670	2800
Нежирный творог	16,1	0,5	2,8	79,0	0,7	860	3600
Куриное яйцо	12,5	12,0	0,5	74,0	1,1	1650	6900
Рыба (треска)	26,0	1,2	-	70,9	1,9	1180	4940
Мясо 1-го сорта	18,0	10,5	-	70,5	1,0	1710	7150
Картошка	2,0	-	21,0	75,0	1,0	940	3430
Яблоки	0,4	-	11,3	86,5	0,5	510	2130

При патологических процессах, происходящих в организме наблюдается изменение термодинамических величин, сопровождаемое в большинстве случаев повышением температуры тела. Значит, болезнь сопровождается изменением энтропии. Обнаружено, что в период эмбриогенеза, в процессах регенерации и при росте злокачественных новообразований наблюдается увеличение энтропии.

В стационарных условиях энтропия системы стремится к минимуму. Согласно теореме Пригожина, живые организмы – это системы с низким значением энтропии, а значит с термодинамической точки зрения являются устойчивыми системами. Стремление энтропии к максимальному значению ведёт к разрушению организма.

Ситуационные задачи

1. Аммиак как продукт метаболизма выводится из организма при биосинтезе мочевины. Тепловой эффект этой реакции невозможно измерить на практике. Но его можно вычислить при помощи следствий из закона Гесса. Если теплоты образования аммиака, углекислого газа, мочевины и воды составляют соответственно 45.80, -393.78, -332.98, -241.98 кДж/моль рассчитайте тепловой эффект реакции образования мочевины.
2. Теплоту образования пероксида водорода невозможно измерить на практике, потому что при непосредственном взаимодействии водорода и кислорода при обычных условиях образуется вода. Но можно провести реакцию разложения пероксида водорода на воду и кислород. Основываясь на этом рассчитайте теплоту образования пероксида водорода.
3. Рассчитать стандартную теплоту сгорания этилового спирта, исходя из реакции биохимического брожения глюкозы:
$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{т}) \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}) + 2\text{CO}_2(\text{г}), \Delta H^\circ_{\text{р-ции}} = -83,3 \text{ кДж/моль.}$$
 Теплоты сгорания ($\Delta H^\circ_{\text{сгор.}}$) глюкозы, спирта и углекислого газа равны соответственно -2817,1; -13669 и 0 кДж/моль.
4. У пациента обнаружен в крови спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Мог ли он образоваться в организме из CO_2 и H_2O , если
 $\Delta G^\circ_{\text{обр.}} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -278 \text{ кДж/моль};$
 $\Delta G^\circ_{\text{обр.}} (\text{H}_2\text{O}) = -286 \text{ кДж/моль};$
 $\Delta G^\circ_{\text{обр.}} (\text{CO}_2) = -394 \text{ кДж/моль}.$
 - а) Напишите уравнение образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ из CO_2 и H_2O ;
 - б) Напишите уравнение Гиббса;
 - в) Что называется стандартной энергией Гиббса образования вещества?
 - г) По какой формуле рассчитывают $\Delta G^\circ_{\text{реакции}}$?
 - д) Происходит ли в организме самопроизвольное образование $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ из CO_2 и H_2O ?

Тестовые вопросы

1. Для какого соединения теплота образования равна нулю?

- A. H_2O_2 B. H_2SO_4 C. O_2 D. CaSO_4

2. Найдите изменение энергии Гиббса для следующей реакции:



$$\Delta G^0(\text{NO}_2) = -57,3 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G^0(\text{NO}) = -72,9 \text{ kJ/mol}$$

- A. $-57,3 \text{ kJ/mol}$ B. $-72,9 \text{ kJ/mol}$ C. $-35,6 \text{ kJ/mol}$ D. $25,2 \text{ kJ/mol}$

3. Укажите, на сколько процентов потребность человека в энергии при выполнении обычной физической нагрузки покрывается за счёт углеводов:

- A. 55-60% B. 20-25% C. 15-20% D. 40-55%

4. Укажите формулу, соответствующую состоянию равновесия:

- A. $\Delta H > T\Delta S$ B. $\Delta H < T\Delta S$ C. $\Delta H = T\Delta S$ D. $\Delta G = \Delta H$

5. Теплотой нейтрализации называется количество теплоты, выделяемой при:

- A. взаимодействии 1 моля кислоты с 1 молем основания при стандартных условиях
B. взаимодействии 1 моля соли с водой при стандартных условиях
C. образовании 1 моля воды из водорода и кислорода в стандартных условиях
D. образовании 1 моля воды из гидроксильных и водородных ионов в стандартных условиях

6. Теплотой растворения называется количество теплоты, выделяемой или поглощаемой при:

- A. растворении 1 моля вещества при стандартных условиях в большом объёме растворителя
B. растворении 1 моля вещества при стандартных условиях в небольшом объёме растворителя
C. растворении 1 моля вещества при стандартных условиях независимо от объёма растворителя
D. растворении всего количества вещества при стандартных условиях

7. Процесс, проходящий при постоянных температуре и давлении называется:

- A. изохорно-изотермическим
B. изобарно-изотермическим
C. изотермическим
D. изохорическим

8. Подберите правильное соответствие системы и её характеристики:

1. Открытая система 2. Закрытая система 3. Изолированная система
а. не обменивается с внешней средой ни веществом ни энергией
б. обменивается с внешней средой и веществом и энергией
с. обменивается с внешней средой энергией и не обменивается веществом
А. 1б, 2в, 3а В. 1а, 2в, 3б С. 1а, 2б, 3в D. 1в, 2а, 3б

9. Если энтальпийный фактор положительный, а энтропийный фактор отрицательный, какова возможность прохождения процесса:

- А. реакция может проходить только при высоких температурах
В. реакция может проходить только при низких температурах
С. реакция не может происходить ни при каких условиях
D. реакция может проходить только при высоком давлении
Е. реакция может проходить только при низком давлении

10. При самопроизвольных процессах энергия Гиббса:

- А. равна единице
В. больше нуля
С. меньше нуля
D. равна нулю
Е. меньше единицы

ГЛАВА 3.5.

Основы электрохимии

Электрохимия – раздел химии изучающий взаимопревращения химической энергии в электрическую, электрической энергии в химическую. Она изучает возникновение электрической энергии в результате химической реакции и химические процессы, происходящие под действием электрической энергии. Примером превращения химической энергии в электрическую служит работа гальванического элемента, примером перехода электрической энергии в химическую служит электролиз.

Закономерности в электрохимии основываются на химических свойствах заряженных частиц. Электрический ток в проводнике представляет собой направленное движение свободных зарядов под воздействием электрического поля. В зависимости от вида заряда электрическая проводимость может быть электронной и ионной. В связи с этим проводники делят на проводники первого и второго рода.

Лучшими проводниками электрического тока являются металлы. В них электрический ток переносится исключительно за счёт «свободных» электронов. Они относятся к проводникам первого рода. К проводникам первого рода относятся также сплавы металлов, уголь, графит и др. Под действием электрического тока такие предметы нагреваются, в них не проходят химические реакции. Если при прохождении электрического тока через проводник происходят химические процессы, то такой проводник называется проводником второго рода. К ним относятся растворы электролитов – солей, кислот, щелочей. Через электролиты электрический ток проходит за счёт заряженных частиц.

3.5.1.Электропроводность растворов электролитов

Свойство проводников пропускать электрический ток измеряется *сопротивлением* или *электропроводностью*. *Сопротивлением (R)* называется величина прямо пропорциональная длине l , обратно пропорциональная площади поперечного сечения S проводника и измеряется в омах:

$$R = \rho \frac{l}{S}; \text{ом} \quad (1)$$

Где коэффициент пропорциональности ρ называется удельным сопротивлением и является сопротивлением проводника (Ом·см) с длиной 1 см и площадью поперечного сечения 1 см². Для биологических жидкостей и тканей обычно измеряют удельное сопротивление (таблица 3.5.1.1.). По данным таблицы удельное сопротивление плазмы крови в нормальном состоянии равно $\rho=1,48-1,76$ Ом·м, желудочного сока $\rho=0,9$ Ом·м.

Величина, обратная сопротивлению называется электропроводностью и обозначается буквой I :

$$I = \frac{1}{R}; \text{ом}^{-1} \quad (2)$$

По международной системе единиц измерения СИ электропроводность измеряется в Сименсах (См = Ом⁻¹). Если в уравнение (2) подставить значение R , получим уравнение для расчёта электропроводности:

$$I = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l}; \text{ом}^{-1} \quad (3)$$

Таблица 3.5.1.1.

Значения удельного сопротивления для некоторых биологических жидкостей и тканей

№.	Биологическая жидкость или ткань	Удельное сопротивление
1.	Спинномозговая жидкость	0,55
2.	Желудочный сок	0,9
3.	Плазма крови	1,66
4.	Мышечная ткань	2,09
5.	Мозговая ткань	14,3
6.	Жировая ткань	33,3
7.	Сухая кожа	10^5
8.	Кость	10^7

3.5.2. Удельная и молярная электропроводность

При определении электропроводности проводников II рода необходимо учитывать объём и концентрацию растворов. В таких случаях применяют *удельную* и *молярную* электропроводность.

Величина обратная удельному сопротивлению, равная электропроводности раствора электролита объёмом 1 см^3 , помещённого между двумя электродами, расстояние между которыми 1 см и площадью поперечного сечения 1 см^2 называется *удельной электропроводностью* κ :

$$\kappa = \frac{1}{\rho}; \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1} \quad (4)$$

Исходя из уравнений (3) и (4) получаем:

$$I = \kappa \cdot \frac{S}{l}; \text{ом}^{-1} \quad (5)$$

И выводим уравнение для расчёта κ :

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}; \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1} \quad (6)$$

В системе измерения СИ удельная электропроводность измеряется в $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ (Сименс на метр). Единица измерения $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ тоже используется.

Таким образом для определения κ достаточно измерить сопротивление и знать величину константы сосуда, которая равняется отношению расстояния между электродами к площади поперечного сечения:

$$K = \frac{l}{S}; \text{см}^{-1}$$

Молярной электропроводностью называется электропроводность раствора электролита, содержащего 1 моль эквивалентов растворённого вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 см с площадью поперечного сечения 1 см². В системе СИ молярная электропроводность измеряется в См·м²·моль⁻¹, или Ом⁻¹·см²·моль⁻¹.

Удельная и молярная электропроводности зависят от природы электролита, свойств растворителя, температуры, концентрации раствора и связаны друг с другом соотношением:

$$\lambda = \kappa \cdot \frac{1000}{C_N}, \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}. \quad (7)$$

Здесь, C_N молярная концентрация эквивалента (нормальность) в моль/л.

Величина, обратная концентрации V – называется *разбавлением* раствора. С уменьшением концентрации увеличивается объём раствора и разбавление раствора. Молярная электропроводность определяется по величинам κ и K . По мере разбавления раствора увеличивается степень диссоциации раствора α , увеличивается число переносчиков электрического тока, что ведёт к увеличению электропроводности. Поэтому измеряя молярную электропроводность методом кондуктомерии можно рассчитывать степень диссоциации электролитов.

Сопротивления измеряется при помощи омметров. В основе работы омметров лежит работа реохордного моста, известного из курса физики. (рисунок 3.5.2.1 и 3.5.2.2.).

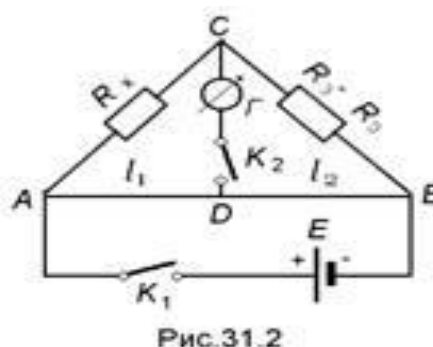


Рисунок 3.5.2.1. Реохордный мост



Рисунок 3.5.2.2. Цифровой омметр



Электрохимия и медицина

Физико-химические методы анализа широко применяются в современном клиническом анализе. Для правильного подбора и использования лечебных и диагностических процедур, связанных с использованием электричества, будущий врач должен иметь представления о процессах, проходящих в организме под действием электрического тока.

Биологические жидкости, являясь нейтральными системами, содержат положительно и отрицательно заряженные ионы и проводят электричество.

С точки зрения электрохимии живой организм можно рассматривать как систему состоящую из клеток и межклеточного пространства, заполненного растворами электролитов. Все биологические жидкости и ткани в определённой степени обладают электропроводностью. Поэтому, электродиагностика и методы лечения электричеством широко применяются в медицине. К их числу относятся электрокардиография, энцефалография, лечебный электрофорез, электроосмос, гальванизация, электростимуляция и др. Воздействуя на биологические ткани низкочастотным током можно восстанавливать их нормальную деятельность. Ткани организма, проводя электрический ток, дают реакцию на воздействие тока. В основе этих процессов лежат законы и закономерности электрохимии. Поляризуемость тканей приводит к ряду физико-химических изменений на катоде и аноде. Лёгкие и подвижные ионы K^+ и Na^+ , собираясь вокруг катода, повышают проницаемость мембраны; более тяжёлые ионы Ca^{+2} и Mg^{+2} собираясь вокруг анода, уменьшают упругость и проницаемость мембраны. Изменение концентрации ионов, приводит к изменению функционального состояния тканей – в околокатодном пространстве повышается возбудимость, а в околоанодном пространстве она уменьшается.

Смещение кислотно-основного равновесия влияет на деятельность ферментов и на обменные процессы в клетке (водно-солевой, белковый). Пропускание постоянного тока через клетку усиливает такие процессы как диффузия, осмос, например прохождение воды через клетку (электроосмос). Под действием постоянного тока в тканях в первую очередь происходит изменение физико-химических свойств, связанных с нарушением ионного равновесия. Эти изменения возбуждают нервные рецепторы. Действие на рецепторы вызывает нервные импульсы, которые проходят к корковому веществу головного мозга, на что организм отвечает физиологическими реакциями. В зависимости от обстоятельств эти реакции могут иметь местный или общий характер. При реакциях местного характера на коже под электродами ощущается жжение, боль как от укола иглой, от ожога. При реакциях общего характера наблюдается стимуляция работы нервной, эндокринной, сердечно-сосудистой систем, обмена веществ и др.

Увеличение возбудимости нервных волокон под действием электрического тока называется *электротонусом*. Если усиление реакции под действием возбудителя происходит около катода, процесс называется *катэлектротонусом*, около анода наблюдается уменьшение и называется *анэлектротонусом*. В клинической практике катэлектротонусом пользуются для увеличения возбудимости тканей, анэлектротонусом пользуются для уменьшения болевых ощущений.

3.5.3. Определение степени и константы диссоциации методом кондуктометрии

Кондуктометрические методы основаны на измерении удельной электропроводности или его определении через измеренное значение сопротивления. Кондуктометрическим методом можно определять степень и константу диссоциации электролитов, а также концентрацию растворов электролитов.

С разбавлением раствора степень диссоциации электролита растёт и при бесконечном разведении достигает максимального значения $\alpha=1$. Вместе с тем растёт молярная электропроводность раствора электролита и при полной диссоциации молекул достигает максимального значения λ_{∞} :

$$\lambda = K \cdot \alpha; \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль},$$

Здесь K – коэффициент пропорциональности.

Степень диссоциации выражается в процентах (от 0 до 100 %) или в долях единицы (от 0 до 1). Степень диссоциации зависит от природы электролита и

растворителя, температуры и концентрации. Чем более разбавлен раствор электролита, тем больше он диссоциирует. При бесконечном разбавлении считается, что молекулы полностью диссоциированы ($\alpha=1$), исчезает связь между ионами и электропроводность достигает максимального значения

$\lambda = \lambda_{\infty}$. Кроме того из уравнения (8) видно, что при $\alpha = 1$, а $\lambda = K$.

Подставив значение K в уравнение (8), получаем $K = \lambda_{\infty}$. Тогда:

$$\lambda = \lambda_{\infty} \cdot \alpha; \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль},$$

Отсюда получаем значение для степени диссоциации:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}},$$

λ – молярная электропроводность раствора при данной концентрации определяется по формуле; λ_{∞} – молярная электропроводность при бесконечном разбавлении. Данное уравнение называется уравнением Аррениуса..

При бесконечном разведении каждый ион передвигается независимо друг от друга и при этих условиях молярная электропроводность определяется электропроводностью ионов. Молярная электропроводность, приходящаяся на каждый тип ионов называется *подвижностью* ионов.

Из этого следует, молярная электропроводность при бесконечном разведении раствора λ_{∞} равна сумме подвижностей ионов:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty A} + \lambda_{\infty K},$$

Здесь: $\lambda_{\infty A}$ и $\lambda_{\infty K}$ – максимальная подвижность катионов и анионов.

Эта зависимость была предложена Кольраушом в 1879 году и формулируется как *закон Кольрауша*:

«Молярная электропроводность при бесконечном разведении раствора λ_{∞} равна сумме подвижностей ионов».

В таблице 3.5.3.1 приведены максимальные подвижности некоторых ионов при 18°C.

Таблица.3.5.3.1. Максимальная подвижность ионов в воде (18 °C)

Катионы	λ , См·м ² /моль	Анионы	λ , См·м ² /моль
H ⁺	315.0	ОН ⁻	171.0
Na ⁺	42.8	Cl ⁻	66.0

K ⁺	63.9	Br ⁻	68.0
NH ₄ ⁺	63.9	I ⁻	66.5
Ag ⁺	53.5	NO ₃ ⁻	62.3
1/2Mg ²⁺	45.0	CH ₃ COO ⁻	35.0
1/2Ca ²⁺	50.7	1/2CO ₃ ²⁻	60.5
1/2Ba ²⁺	54.6	1/2SO ₄ ²⁻	68.4
1/2Pb ²⁺	60.5		

Величину электропроводности растворов складывается из подвижностей всех ионов, находящихся в растворе. Подвижность ионов рассчитывается исходя из абсолютной скорости ионов, которой называется скорость ионов в метрах/сек при напряжении 1 вольт при расстоянии 1 метр. Наиболее подвижными ионами являются ионы водорода и гидроксида. Подвижность ионов калия практически в полтора раза больше чем ионов натрия, поэтому для увеличения электропроводности в лечебных процедурах используют KCl, а не NaCl. Степень диссоциации электролитов рассчитывается по формуле

Аррениуса $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$. Для определения силы электролита наряду с степенью

диссоциации можно рассчитать и константу диссоциации. При определении его величины кондуктометрическим методом используется формула закона разведения Оствальда. Согласно этой формуле чем меньше концентрация электролита, т.е. чем больше разбавление тем больше степень диссоциации электролита. В кондуктометрии константа диссоциации электролита рассчитывается по величине молярной электропроводности:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)}.$$

3.5.4. Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическое титрование – это физико-химический метод титрования, основанный на определении точки эквивалентности по изменению величины электропроводности в процессе титрования. Кондуктометрические методы анализа позволяют без больших затруднений проводить определения не только в прозрачных, но и в окрашенных и мутных растворах, в том числе и в биологических жидкостях, а также в присутствии окислителей и восстановителей, ограничивающих применение органических индикаторов в других методах. Кроме того, эти методы позволяют широко использовать разнообразные типы реакций, сопровождающихся изменением электропроводимости анализируемых растворов, просто и точно определить

конечную точку титрования по пересечению двух прямых и соответственно определить точку эквивалентности, производить дифференцированное титрование смесей электролитов.

Наиболее широко применяемым кондуктометрическим методом анализа является *кондуктометрическое титрование*. *Кондуктометрией* называют электрохимический метод анализа, основанный на изучении электрической проводимости проводников ионного типа, т.е. проводников электричества второго рода. Электропроводимость раствора при известных условиях пропорциональна концентрации электролита и зависит от характера электролита, его температуры и концентрации растворенного вещества. Пользуясь методом титрования, основанным на измерении электропроводимости, можно с достаточной точностью построить кондуктометрические кривые титрования. Точку эквивалентности фиксируют по резкому излому кривой титрования, отражающей изменение электропроводимости исследуемого раствора по мере прибавления титранта в процессе титрования. Величина удельной электропроводности измеряется при помощи кондуктометров (рисунок 3.5.4.1.).



Рисунок 3.5.4.1. Кондуктометрическое титрование в лаборатории

Кривые кондуктометрического титрования отражают изменение удельной электропроводимости раствора при добавлениях титранта. Для построения кондуктометрической кривой используют значения удельной электропроводимости раствора, получаемые измерениями после добавления каждой порции титранта. Кондуктометрические определения возможны только при условии, что в конечной точке титрования кривые титрования имеют четкий излом. При титровании индивидуального вещества на кривой титрования наблюдается один излом, а при титровании смесей электролитов число изломов соответствует числу определяемых компонентов. Точка

эквивалентности на кондуктометрических кривых устанавливается графическим методом.

Изменение электропроводимости раствора при титровании может носить различный характер. При титровании сильной кислоты сильным основанием очень подвижные ионы водорода заменяются менее подвижными ионами металла. Поэтому электропроводимость раствора понижается до минимума в эквивалентной точке, а при дальнейшем титровании появляется избыток ионов металла и подвижных ионов OH^- , и электропроводимость возрастает (рисунок 3.5.4.2.):

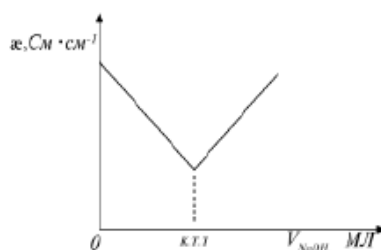


Рисунок 3.5.4.2. Кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты сильным основанием

При титровании слабой кислоты сильным основанием изменение электропроводимости происходит вследствие повышения концентрации ионов, так как вместо слабо диссоциированной кислоты образуется ее полностью диссоциированная соль. Электропроводимость повышается до эквивалентной точки постепенно, а затем — резко вследствие накопления ионов металла и OH^- ионов (рисунок 3.5.4.3.).

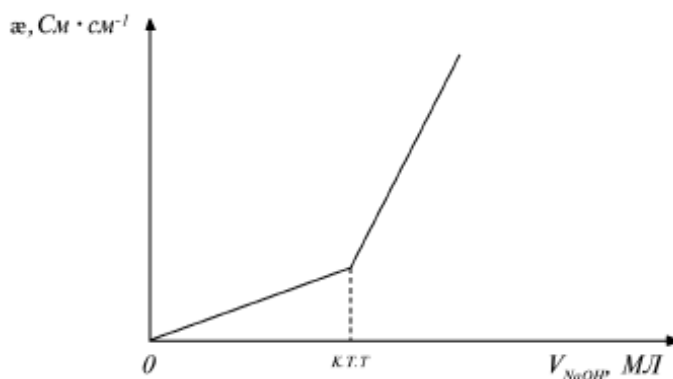


Рисунок 3.5.4.3. Кривая кондуктометрического титрования слабой кислоты сильным основанием

При титровании смеси сильной и слабой кислот сначала нейтрализуется сильная, а затем слабая кислоты. Поэтому электропроводимость сначала понижается до минимума в эквивалентной точке сильной кислоты, а затем постепенно повышается до эквивалентной точки слабой кислоты, после чего резко возрастает (Рисунок 3.5.4.4.).

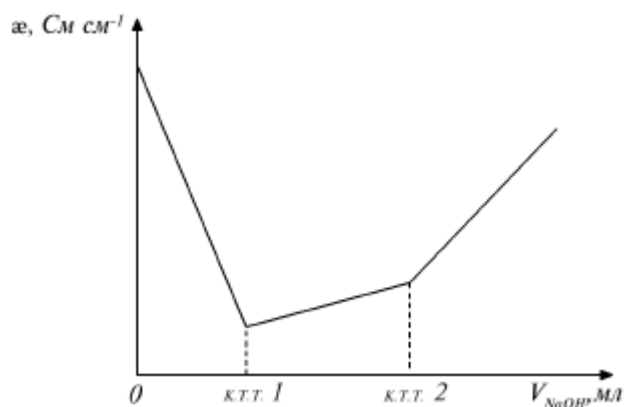


Рисунок 3.5.4.4. Кривая кондуктометрического титрования смеси сильной и слабой кислот сильным основанием

По найденному значению объема титранта, израсходованного в точке эквивалентности, рассчитывается концентрация раствора по формуле:

$$C_{N1} = \frac{C_{N2} \cdot V_2}{V_1} \text{ mol/l}$$

3.5.5. Значение кондуктометрии в медицине

Методы кондуктометрии весьма эффективны при экспрессной оценке клинического состояния организма. Так в норме удельная электропроводимость мочи человека колеблется в пределах $(165\text{--}229) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При заболеваниях почек (нефрит, нефросклероз, гломерулонефрит) величина электропроводимости мочи уменьшается до $(86,5\text{--}138,0) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Уменьшение электропроводимости мочи связано с уменьшением концентрации NaCl и увеличением содержания белка. При диабете электропроводимость мочи также понижена из-за повышенного содержания сахара, являющегося неэлектролитом. Исследования, проведенные на желудочном соке, показали, что электропроводимость желудочного сока и общая кислотность при наличии свободной HCl величины связанные. При 18°C удельная электропроводимость менее $80 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ указывает на бескислотность, $(100\text{--}125) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ — на нормальную кислотность и свыше $125 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ — гиперкислотность. При заболевании костного мозга, связанном с перепроизводством форменных элементов крови, сопротивление сгустка цельной крови увеличивается. Уменьшение электропроводимости крови наблюдается при пневмонии и диабете, уремии и желтухе.

Методы кондуктометрии, кроме того, применяются при исследовании крови. Например, происходит увеличение сопротивления крови человека с

возрастанием гематокритного числа. В процессе свертывания крови, то есть при изменении ее агрегатного состояния, меняется ее электропроводимость. Электропроводимость начинает падать с появлением в крови фибрина и затем кровяного сгустка. Уменьшение электропроводимости продолжается до тех пор, пока не начнется ретракция и фибринолиз, при которых выделяется сыворотка из сгустка и происходит растворение сгустка. После этого электропроводимость крови увеличивается.

Следовательно, широкое внедрение кондуктометрических методов в практику медицинских исследований может обеспечить повышение точности и чувствительности многих видов измерений, упрощение и унификацию процедур по извлечению диагностически и терапевтически важной информации, повышение информативности известных методик и получение совершенно новых сведений о свойствах биологических объектов.

3.5.6. Возникновение электродных потенциалов и их виды. Электрохимический потенциал

Всякая система, образующая электрический ток называется электродом. Он обычно разделён с граничащими фазами поверхностью раздела. В результате обмена электронами на границе раздела фаз частицы с одинаковым зарядом выстраиваются по одну сторону поверхности раздела, противоположно заряженные частицы выстраиваются по другую сторону поверхности раздела и образуется двойной электрический слой. Величина, под которой можно понимать пространство вокруг заряженных частиц, называется потенциалом. Обычно число частиц с одним типом заряда бывает больше частиц с другим типом заряда и на границе раздела фаз возникает разность потенциалов. В зависимости от механизма возникновения разности потенциалов и от типа поверхности на которой она возникает потенциал называется по разному: электрохимический, окислительно-восстановительный, диффузный, контактный, электрокинетический и др.

Если металл опустить в воду или раствор соли этого металла, под воздействием полярных молекул воды с поверхности металла отделяются ионы металла, поверхность жидкости заряжается положительно «+», а поверхность металла за счёт электронов заряжается отрицательно «-». По мере накопления ионов металла, растворение металла замедляется и устанавливается равновесие:



Состояние равновесия зависит от концентрации ионов металла. Таким образом поверхность активных металлов (Al, Zn, Fe, Sn) при погружении в

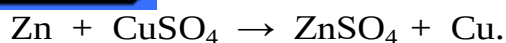
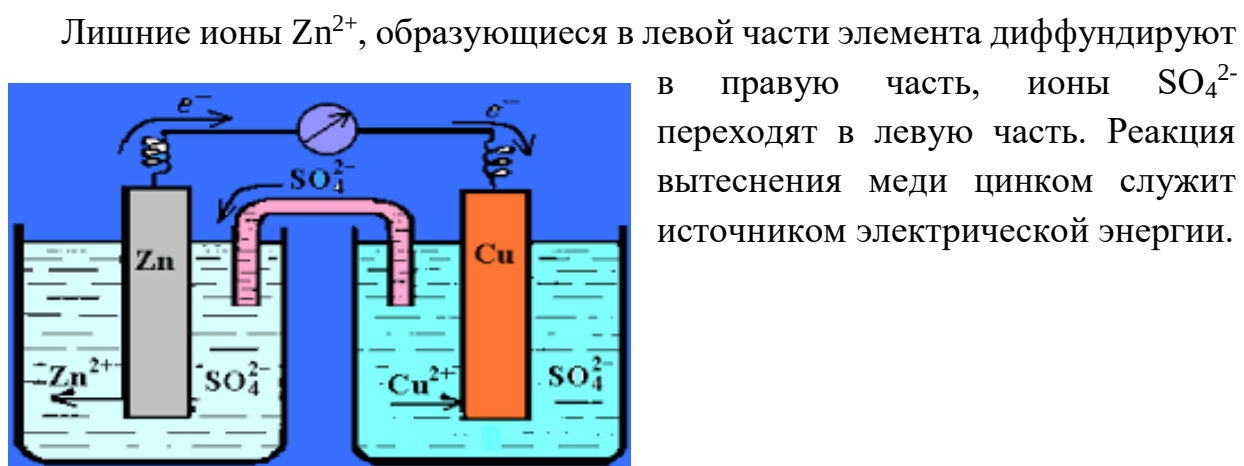
воду заряжается отрицательно. При погружении пассивного металла в раствор своей соли, количество ионов выделяемых в раствор незначительное, а концентрация ионов в растворе большая, поверхность электрода покрывается положительными ионами металла а в граничащем растворе вокруг ионов металла собираются отрицательно заряженные анионы солей.

В обоих случаях на границе металл-жидкость возникает разность потенциалов. Возникший потенциал препятствует дальнейшему перемещению ионов из металла или на поверхность металла. В связи с этим каждому металлу и концентрации соли этого металла соответствует своё значение потенциала.

Металлы, расположенные в ряду активности металлов до водорода заряжаются отрицательно, а металлы расположенные после водорода заряжаются положительно. Потенциал, возникающий на поверхности металла, погруженного в раствор своей соли называется *электрохимическим потенциалом*.

Возникновение электрохимического потенциала рассмотрим на примере работы гальванического элемента. Гальванический элемент, составленный из положительно заряженной меди и отрицательно заряженной ртути называется гальваническим элементом **Даниэля-Якоби**. При замыкании наружной цепи образуется электрический ток вследствие перехода электронов от цинкового к медному электроду. Цинк постепенно начинает растворяться, а ионы меди наоборот осаждаются на электроде.

Рисунок 3.5.6.1. Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби



Величина электродвижущей силы (ЭДС), возникающей на элементе и зависящей от природы обоих металлов и концентрации, а точнее активности ионов металлов рассчитывается по формуле:

$$E_x = E_1 - E_2$$

здесь: E_x - ЭДС, E_1 и E_2 — потенциалы отдельно взятых электродов, величина которых рассчитана по формуле Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln C(Me^{z+})$$

здесь: E^0 – стандартный электрохимический потенциал

$T=298K$; z – валентность металла; $C(Me^{z+})$ – концентрация ионов металла; R – универсальная газовая постоянная; F – число Фарадея.

Величина потенциала зависит от природы металла, концентрации ионов в растворе и температуры. В металла 1 моль/л потенциал называется стандартным электрохимическим потенциалом..

Величина электрохимического потенциала измеряется при помощи гальванометра, относительно стандартного водородного электрода (Рисунок 3.5.6.2.). Условно водородный электрод изображается схемой: $(Pt)H_2|2H^+$.

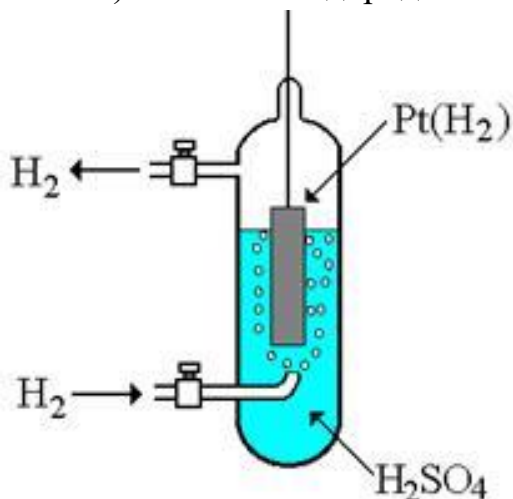


Рисунок 3.5.6.2. Водородный электрод применяется для измерения стандартных потенциалов металлов.

Потенциал водородного электрода рассчитывается при помощи уравнения Нернста при давлении газа 1 атм.

$$\varphi_{H_2} = \frac{2,3RT}{F} \cdot \lg a_{H^+} = -\frac{2,3RT}{F} \cdot pH$$

Потенциал водородного электрода имеет очень малое численное значение и условно приравнивается к нулю. Если потенциал индикаторного электрода, находящегося с ним в паре меньше чем у него, его величина отрицательная (-), если больше - положительная (+).

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Электрограммы

Потенциалы возникают и в процессе жизнедеятельности тканей и органов. В применении к организму они называются биопотенциалами и измеряются при помощи приборов. Измерение биопотенциалов тканей и органов называется электрографией. В их названии отражается название органа, потенциал в котором измеряется: например, *электроэнцефалография (ЭЭГ)* – способ измерения биопотенциалов в головном мозге (рисунок 3.5.6.3.):



Рисунок 3.5.6.3.. Электроэнцефалография (ЭЭГ)– способ измерения биопотенциалов в головном мозге.

Электромиография (EMG) – способ измерения биопотенциалов в нервных и мышечных волокнах (Рисунок 3.5.6.4.).



Рисунок 3.5.6.4. Электромиография безвредная и безболезненная процедура, применяется для определения биоэлектрической активности опорно-двигательного

“*Электрокардиография (ЭКГ)* – электрохимический метод, основанный на измерении потенциалов, образующихся в результате возбуждения электрическим током сердечных мышц. Согласно теории этого метода, сердце рассматривается как диполь электрического тока. Существует связь между вектором электрического дипольного момента сердца и разностью потенциалов между определёнными точками на поверхности человеческого тела. Графическое изображение зависимости сердечного модуля от направления диполя электрического момента за единицу времени называется электрокардиограммой (ЭКГ) (рисунок 3.5.6.5.).

При возникновении патологических изменений в сердечной деятельности изменяются эти показатели, что даёт возможность использовать ЭКГ при диагностике сердечных заболеваний.

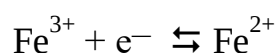


Рисунок 3.5.6.5.

Электрокардиограмма используется для диагностики сердечных заболеваний

Окислительно-восстановительный (редокс) потенциал – это потенциал, возникающий на границе инертного металла погруженного в раствор, содержащий одновременно окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества. Если в раствор, где проходит окислительно-восстановительный процесс, погрузить инертный металл (платина, золото, палладий, иридий и др.), на границе двух фаз возникает разность потенциалов, которая называется окислительно-восстановительным потенциалом. Например, $\text{Pt} | \text{FeCl}_3 | \text{FeCl}_2$; $\text{Pt} | \text{SnCl}_4 | \text{SnCl}_2$. Системы содержащие окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества называют окислительно-восстановительными или редокс системами. Причину возникновения разности потенциалов в таких системах рассмотрим на примере $\text{Pt} | \text{FeCl}_3 | \text{FeCl}_2$.

Согласно уравнению:



добавление электронов в эту систему сместит реакцию вправо, а удаление их – влево. Металл электрода может отдавать свои свободные электроны редокс-системе или, наоборот, принимать их. В случае избытка окисленной формы, например, Fe^{3+} , железо восстанавливается в Fe^{2+} , а электрод, теряя электроны, приобретает положительный заряд. Наоборот, при избытке восстановленной формы Fe^{2+} идет процесс её окисления, причем электрод заряжается отрицательно. В результате реакция смещается в ту или иную сторону до наступления динамического равновесия.

В этот момент на электроде возникает разность потенциалов, который и представляет собой редокс потенциал. Его значение рассчитывается по

преобразованной формуле уравнения Нернста (Для системы $\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$ - уравнение Петерса):

$$E_{red} = E^o_{red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[okx]}{[red]}$$

Здесь E_{red}^0 - редокс потенциал соответствующей пары

n – число электронов, принимавшие участие в редокс процессе

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/ моль·К

T – абсолютная температура

F – число Фарадея (96500 Кл/моль)

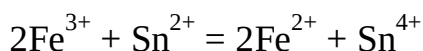
Подставив значения R и F , переводя натуральный логарифм в десятичный получаем:

$$E_{red} = E^o_{red} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[okx]}{[red]}$$

При равенстве окисленной и восстановленной форм вещества $E = E^0$ и потенциал будет называться стандартным редокс потенциалом.

Окислительно-восстановительные свойства системы определяются величиной редокс-потенциала: чем выше значение редокс-потенциала и больше положительное значение потенциала данного электрода, тем выше концентрация окисленной формы и большими окислительными свойствами обладает данная система. Равновесный окислительно-восстановительный потенциал возрастает при увеличении активности (концентрации) окисленной формы и уменьшении активности (концентрации) восстановленной формы.

Как видно из таблицы 3.5.7.1., величина редокс-потенциала системы $\text{Pt} | \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$ $E^0 = +0,154\text{v}$, а $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ $E^0 = +0,771\text{v}$. На основании этих данных можно заранее (не проводя реакции) предсказать, что окислительно-восстановительная реакция:



пройдет слева направо, так как величина E^0 системы $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ более положительная по сравнению с E^0 системы $\text{Pt} | \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$. Чем ближе E^0 обеих пар, т.е. чем меньше ΔE^0 , тем заметнее обратимость реакции. Таким образом, сравнивая между собой величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов различных систем, можно заранее предположить возможность протекания данной окислительно-восстановительной реакции.

Таблица 3.5.7.1.. Окислительно-восстановительные потенциалы для некоторых редокс систем в водном растворе (298 К)

Редокс системы	E_0, v
$\text{Cr}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$2\text{H}^+ + e \leftrightarrow \text{H}_2$	-0
$\text{Cu}^{2+} + e \leftrightarrow \text{Cu}^+$	+0,167
Хинон + $2e \leftrightarrow$ гидрохинон	+0,6994
$\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Hg}^{2+} + e \leftrightarrow \text{Hg}^+$	+0,901
$\text{Te}^{2+} + e \leftrightarrow \text{Te}^+$	+1,211
$\text{Co}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,84

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Значение окислительно-восстановительных потенциалов в медицине

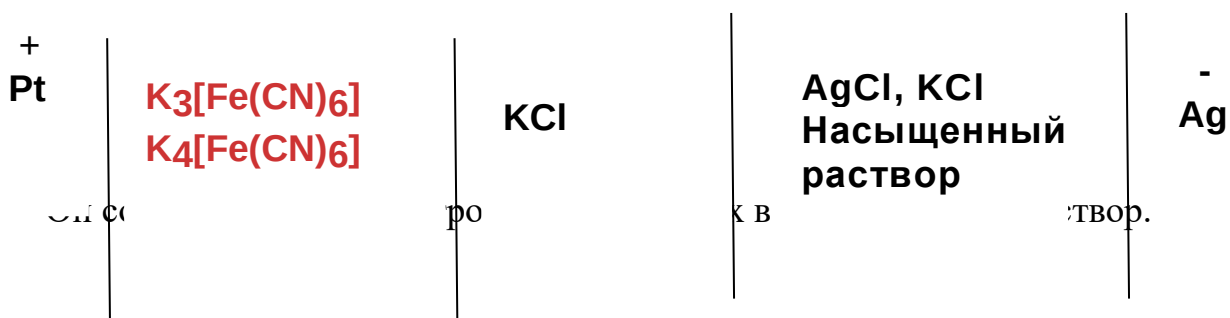
Окислительно-восстановительный потенциал системы является одним из параметров, определяющим направление биохимического процесса. В живом организме химическая энергия питательных веществ превращается в электрическую, затем механическую и тепловую типы энергии. В основе этих процессов лежат различные окислительно-восстановительные реакции. В организме донорами электронов в основном выступают атомы водорода, а акцепторами – атомы кислорода. Но в живом организме не происходит непосредственного взаимодействия водородных и кислородных атомов. В нём сложные явления происходят через редокс системы, являющиеся переносчиками электронов и протонов. Окислительно-восстановительными системами в составе организма считаются, например: цитохромы, гем-гематин, цистеин-цистин, пероксид водорода-вода, система глутатиона, янтарная и малеиновая кислоты и др. Окислительно-восстановительный потенциал является мерой способности системы отдавать или принимать электроны от другой системы. Например, биологическое окисление является цепью окислительно-восстановительных реакций. Этот процесс регулируется ферментами, которые и обеспечивают перенос электронов и протонов от окисляемого субстрата к кислороду. Каждому этапу этой цепи соответствует редокс система со своим значением окислительно-восстановительного потенциала. Например:

Окисляемый субстрат	(-0,42 v)

Дегидрогеназа	(-0,32 v)
Фермент флавин	(-0,06 v)
Цитохромы	(от +0,04 до +0,55v)
$\frac{1}{2} \text{O}_2$	(+ 0,82 v)

Вещество с меньшим потенциалом (фермент флавин) восстанавливает вещество с большим значением потенциала (цитохромы), и окисляет вещество с меньшей величиной потенциала (дегидрогеназа). Обратного быть не может, потому что в этом случае не будут соблюдаться правила теории окислительно-восстановительных процессов. Как видно, используя значения редокс потенциалов можно предопределять направление биохимического процесса.

При измерении окислительно-восстановительных потенциалов составляется гальванический элемент, который схематически представляется следующим образом:



Один из электродов является измерительным (индикаторным), другой называется электродом сравнения. Электрод, потенциал которого зависит от концентрации ионов в растворе называется *индикаторный электродом*. В системах, где происходит окислительно-восстановительный процесс в качестве измерительного электрода используют платиновый электрод. Электрод, потенциал которого постоянный и неизменный называется *электродом сравнения* и в качестве него используют хлорсеребряный Ag/ AgCl/ KCl ($E_{\text{хс}} = 201 \text{ mV}$) или каломельный Hg/ Hg₂Cl₂/ KCl ($E_{\text{кал}} = 246 \text{ mV}$).

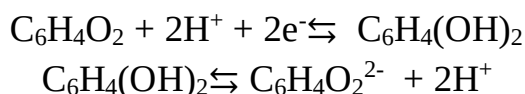
По другой системе классификации электроды делятся на электроды 1-го и 2-го рода. Электроды 1-го рода Cu/Cu²⁺, Ag/Ag⁺ и в общем виде Me/Meⁿ⁺ обмен электронами происходит между металлом и раствором своей соли. Такие электроды обратимы или относительно катиона или относительно аниона. В электродах второго рода металл покрыт малорастворимой солью этого металла и погружен в раствор соли с одноимённым анионом. Например, в электродах Ag/ AgCl/ KCl и Hg/ Hg₂Cl₂/ KCl электрод считается обратимым и относительно катиона и относительно аниона.

Для каждого случая подбирается свой наиболее подходящий электрод. Потенциал большинства систем, в особенности органических и биологических систем зависит от концентрации водородных ионов, т.е. pH системы. В этом случае редокс система называется сложной. Примерами сложных редокс систем являются: $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, хинон-гидрохинон, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$. Для таких систем в уравнении Петерса наряду с концентрациями окисленной и восстановленной форм вещества учитывается и концентрация ионов водорода:

$$E_{red} = E^o_{red} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[okx][H^+]}{[red]}$$

Например, для реакции нейтрализации выбирается электрод, потенциал которого изменяется в зависимости от концентрации ионов водорода. В таких случаях используется хингидронный ($\text{Pt}/\text{XG}/\text{H}^+$) или стеклянный электроды.

Хингидронный электрод (хг). В современных лабораториях хингидронный электрод практически не используется, но он может быть примером электродов, которые могут быть использованы для измерения pH. Хингидрон это эквимольная смесь хинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ и гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, взятых в соотношении 1:1. В растворе хингидрон даёт смесь хинона и гидрохинона, между которыми устанавливается равновесие:



Если в раствор, содержащий хингидрон, опустить платиновую пластинку, на границе металл-раствор возникает окислительно-восстановительный потенциал, величина которого зависит от концентрации ионов водорода. Условно хингидронный электрод обозначают: $(\text{Pt}) \text{ (xg)} | \text{H}^+$ и для него уравнение Нернста записывается следующим образом:

$$E_{x2} = E^o_{x2} + \frac{2,3RT}{2F} \cdot \lg \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}.$$

при равенстве концентрации окисленной и восстановленной форм, т.е. при

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]} = 1, \text{ и так как } \lg 1 = 0, \text{ уравнение принимает вид:}$$

$$E_{x2} = E^o_{x2} + \frac{2,3RT}{F} \cdot \lg [\text{H}^+] = E^o_{x2} - \frac{2,3RT}{F} \cdot \text{pH}$$

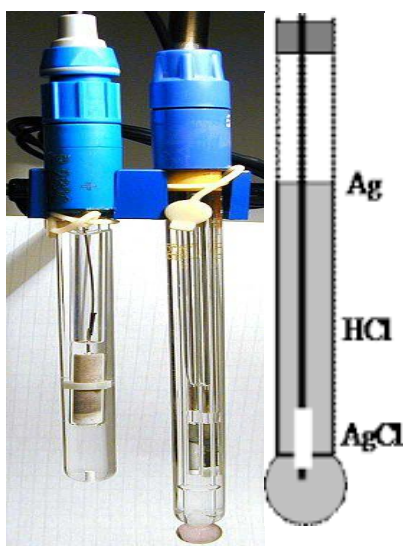


Рисунок 3.5.7.1. Стекланный электрод используется для измерения рН растворов

В щелочной среде хингидронный электрод не используется. Присутствие окислителей и восстановителей мешают работе электрода. Поэтому его не используют также при исследовании биологических жидкостей и поэтому в этих случаях предпочтительно использовать более совершенный в структурном отношении стекланный электрод.

Стекланный электрод. Стекланный электрод представляет собой стеклянную ампулу, нижняя часть которой заканчивается шарообразной формой, представляющей из себя стеклянную мембрану. Внутренняя часть представляет собой серебрянную проволоку, покрытую хлоридом серебра, и погруженной в раствор

HCl. (рисунок 3.5.7.1.). В кислой среде поверхность мембраны покрывается ионами водорода и электрод начинает работать как водородный. Стекланный электрод используется для измерения рН растворов.

3.5.8. Диффузный потенциал

Диффузный потенциал – потенциал возникающий на границе двух растворов, отличающихся концентрациями. Подвижные ионы водорода начинают переходить из раствора с большей концентрацией в раствор с меньшей концентрацией. Раствор с меньшей концентрацией заряжается положительно, с большей концентрацией заряжается отрицательно, в результате в момент равновесия на границе двух растворов образуется разность потенциалов и называется диффузным потенциалом (рисунок 3.5.8.1.).

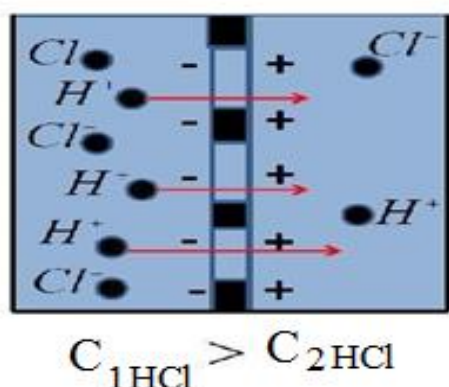


Рисунок 3.5.8.1. Подвижные ионы водорода начинают переходить из раствора с большей концентрацией в раствор с меньшей концентрацией и образуется диффузный потенциал

Результатом образования диффузного потенциала является выравнивание скорости движения ионов: быстро движущиеся ионы замедляют своё движение, медленные ионы ускоряются.

Диффузный потенциал образуется и биологических системах. Например при повреждении внешнего слоя мембраны, у неё нарушается полупроницаемость и электроны, за счёт разности концентраций начинают диффундировать или вовнутрь или за пределы мембраны. В результате образуются потенциал повреждения, по природе являющийся диффузным потенциалом. Величина его составляет 30-40 mV. Постепенно, в течение одного часа, его величина падает до нуля. Обычно повреждённая ткань, относительно неповреждённой, заряжается отрицательно.

3.5.9.Мембранный потенциал

Мембранный потенциал – это потенциал, возникающий по обе стороны мембраны за счёт разницы концентрации ионов.

Биологические процессы в организме человека связаны с различными электрохимическими явлениями. На границе «Клетка-окружающая среда» постоянно присутствует разность потенциалов. Он называется потенциалом покоя. По внутреннюю сторону мембраны присутствует больше ионов калия и меньше ионов натрия. По внешнюю сторону мембраны – наоборот. Через клеточную мембрану переходят только ионы калия и внешняя сторона мембраны заряжается положительно, а внутренняя сторона мембраны заряжается отрицательно. В результате образуемые электростатические силы начинают препятствовать продолжению выхода положительного заряда наружу и на границе клеточной мембраны образуется потенциал покоя. Для клеток различных тканей он имеет один и тот же порядок, но немного отличающиеся значения: в клеточных тканях 60-80 mV, в тканях мышц –80-90 mV, сердечных мышцах – 90-95 mV. В среднем – 75 mV. Изменение этих значений ведёт к изменению порядка перехода ионов через клетку.

Под воздействием некоторых различных факторов ионы Na^+ могут переходить во внутрь мембраны, а ионы K^+ за пределы клетки и тогда возникает потенциал, называемый потенциалом действия (рисунок 3.5.9.1.). Т.е. под воздействием возбудителей изменяется проницаемость ионов через мембрану, в результате изменяется величина потенциала покоя. Происходит это за счёт активации и инактивации ионных каналов.

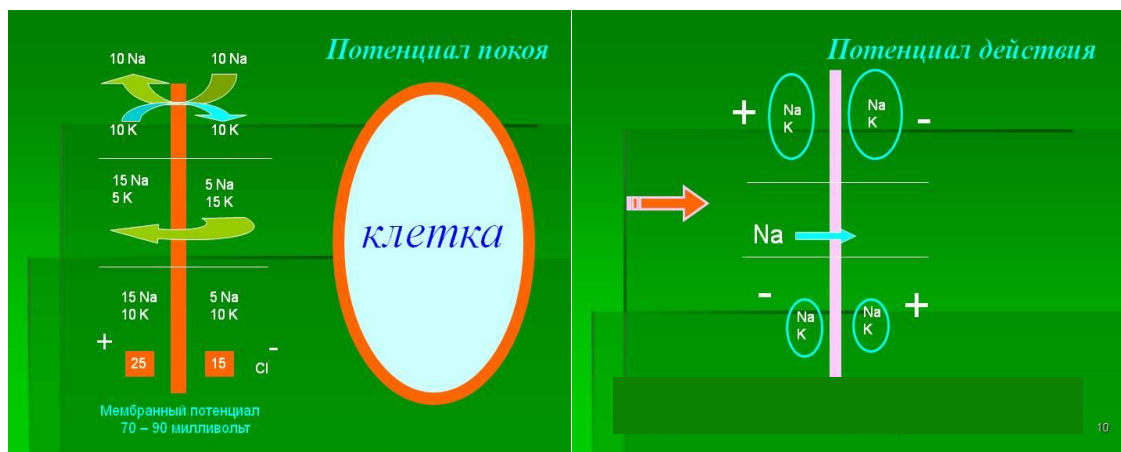


Рисунок 3.5.9.1. Потенциал покоя и потенциал действия

3.5.10.Потенциометрическое титрование

При потенциометрическом титровании по мере добавления рабочего раствора в исследуемый раствор измеряется электродвижущая сила или рН раствора. При измерении рН в пределах значений от 2-х до 12-ти используют стеклянный электрод. Для этого составляется следующий гальванический элемент:



Например, при титровании кислоты щёлочью по мере уменьшения концентрации ионов водорода постепенно уменьшается ЭДС, а величина рН возрастает. В эквивалентной точке ЭДС резко падает, а рН резко увеличивается. После точки эквивалентности продолжает изменяться постепенно.

Зависимость изменения ЭДС или рН от объёма титранта изображается в виде графиков двух видов. График, построенный исходя из измеренных величин ЭДС и рН называется интегральной кривой (рисунок 3.5.10.1.), а график, построенный из рассчитанных относительных величин ($\Delta E/\Delta V$; $\Delta pH/\Delta V$) называется дифференциальной кривой (рисунок 3.5.10.2.). По найденным, по графикам значениям объёма рабочего раствора в точке эквивалентности и известному значению концентрации рабочего раствора рассчитывается нормальная концентрация исследуемого раствора по известной формуле:

$$N_{\text{иссл. раствора}} = \frac{N_{\text{раб. раствора}} \cdot V_{\text{раб. раствора}}}{V_{\text{иссл. раствора}}} \text{ моль / л}$$

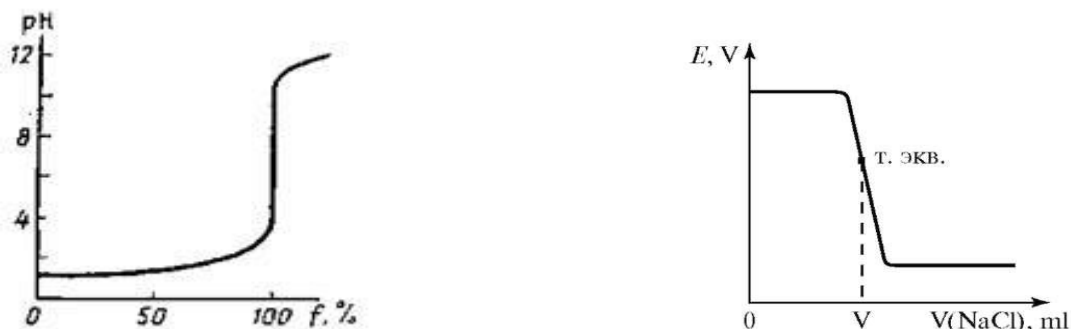


Рисунок 3.5.10.1.. Интегральные кривые потенциметрического титрования

$\frac{\Delta E}{\Delta V}$

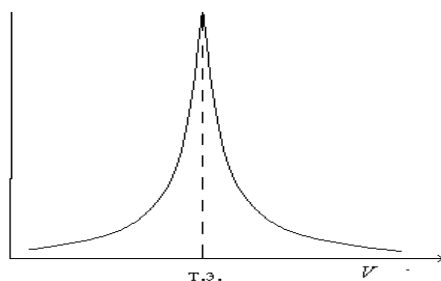


Рисунок 3.5.10.2.. Дифференциальная кривая потенциметрического титрования
Эквивалентная точка находится по резкому изменению формы кривой и рассчитывается концентрация раствора

Преимуществом потенциметрического титрования является то, что данный метод может применяться при титровании цветных и мутных растворов, т.е. он даёт возможность исследовать биологические жидкости. Кроме того, он позволяет ускорять метод титрования и даёт точн

3.5.11. Применение потенциометрии в медицине

Методом потенциометрии можно определять pH растворов. Измерение pH является одной из наиболее важных и часто используемых в биохимии, так как от величины pH зависят многие важные свойства и активность биологических макромолекул, а также поведение клеток в организме. В настоящее время трудно себе представить хоть одну клиническую лабораторию, в которой бы не использовали pH-метры для получения диагностически важной информации. Преимущество этого метода измерения pH перед другими (колориметрическими) в возможности использования его при работе с белковыми, а также с окрашенными и мутными растворами.

Потенциометрическим методом можно определять стандартные термодинамические величины. Измерение ЭДС гальванических цепей широко используется как очень точный и надежный метод определения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, констант равновесия

химических и биохимических реакций и других термодинамических функций. Не менее важным является потенциометрическое определение по ЭДС окислительно-восстановительных потенциалов. Так как большинство реакций в организме является окислительно-восстановительными, то, зная и сопоставляя нормальные окислительно-восстановительные потенциалы для различных систем при равных концентрациях, можно предсказать, в каком направлении протекает та или иная реакция. В результате самых различных превращений в ходе обмена веществ в организме в норме и при различных патологических состояниях равновесие постоянно нарушается и смещается в сторону его установления. Без окислительно-восстановительных потенциалов невозможно понять сущность процессов тканевого дыхания в организме и многих обменных окислительно-восстановительных процессов.

Ситуационные задачи

1. Рассчитайте рН желудочного сока имеющего при 37 °С молярную электропроводность $370 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$, и удельное сопротивление $\rho = 0,90 \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

2. В клинической лаборатории при температуре 25°C газовая концентрационная цепь собрана из двух водородных электродов. Один из электродов опущен в желудочный сок больного, а второй электрод опущен в полностью ионизированный 1 моль/л раствор хлороводорода. Потенциометр показывает электродвижущую силу 60mV. Как устроена схема электрохимической цепи? Чему равняется величина рН желудочного сока больного?

3. Биохимические окислительно-восстановительные процессы являются источником энергии для нормальной деятельности организма. При установлении равновесия между молочной кислотой (лактатом) и пировиноградной кислотой (пируватом) стандартный редокс потенциал E^0 (пируват/лактат) = $-0,18 \text{ V}$. Какой электрод был использован в гальваническом элементе для этой окислительно-восстановительной системы, если электродвижущая сила, измеренная потенциометром была равна 0,228 V?

4. Для измерения рН в поджелудочной железе был составлен гальванический элемент, состоящий из водородного и каломельного электродов. Измеренное значение электродвижущей силы при температуре 30°C составляет 707 mV. Составьте схему гальванического элемента и определите значение рН.

Тестовые вопросы

- 1. Частицами, определяющими электропроводность в точке эквивалентности при титровании сильной кислоты сильным основанием являются:**
 - A. Ионы металлов и молекулы воды
 - B. Ионы водорода
 - C. Гидроксидные ионы
 - D. Ионы сильного электролита
- 2. Метод определения степени и константы диссоциации электролитов по величине электропроводности называется:**
 - A. Потенциометрия
 - B. Кондуктометрия
 - C. Амперометрия
 - D. Полярография
- 3. Величинами, применяемыми для оценки способности проводников проводить электрический ток, называются:**
 - A. Сила тока и напряжение
 - B. Сопротивление и электропроводность
 - C. Частота тока и сила тока
 - D. Напряжение и концентрация
- 4. Величинами, применяемыми для оценки способности растворов электролитов проводить электрический ток, называются:**
 - A. Сила тока и напряжение
 - B. Удельная электропроводность
 - C. Сопротивление
 - D. Напряжение и концентрация
- 5. Молярная электропроводность при бесконечном разведении раствора определяется по закону:**
 - A. Фарадея
 - B. Аррениуса
 - C. Кольрауша
 - D. Вольта
- 6. Электродный потенциал, возникающий на границе металл-раствор его соли:**
 - A. Диффузный
 - B. Контактный
 - C. Электрохимический
 - D. Редокс

7. Электродный потенциал, возникающий на границе инертный металл - раствор, одновременно содержащий и окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества называется:
- A. Диффузный
 - B. Контактный
 - C. Электрохимический
 - D. Редокс
8. Электрохимический метод диагностики, основанный на измерении биопотенциала, образующегося в тканях мозга называется:
- A. Электрокардиография
 - B. Электроэнцефалограмма
 - C. Электромиография
 - D. Электроретинография
9. Электрохимический метод диагностики, основанный на измерении биопотенциала, образующегося в нервных и мышечных тканях называется:
- A. Электрокардиография
 - B. Электроэнцефалограмма
 - C. Электромиография
 - D. Электроретинография
-
-

Глава 3.6.

Дисперсные системы. Коллоидные растворы

3.6.1. Дисперсные системы и их классификация

Системы, в которых одно вещество в мелко раздробленном состоянии равномерно распределено в среде другого вещества называются *дисперсными системами*. Дисперсные системы являются гетерогенными и состоят из двух фаз: дисперсной фазы и дисперсной среды. *Дисперсной фазой* является распределённое вещество, среда, где это вещество распределено называется *дисперсной средой*.

Свойства дисперсных систем зависят от величины общей поверхности, которая непосредственно связана со степенью дисперсности. Чем больше степень дисперсности дисперсной фазы тем больше площадь поверхности и тем больше поверхностная энергия частиц, находящихся на поверхности. В результате такая система, стремясь к уменьшению поверхностной энергии становится термодинамически неустойчивой и реакционная способность такой системы повышается. И как следствие в таких системах наблюдаются явления, сопровождающиеся образованием макроструктур, коагуляция (укрупнение) коллоидных частиц и другие.

Дисперсные системы классифицируются по следующим параметрам::

- по размеру частиц (по степени дисперсности) дисперсной фазы;
- по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсной среды;
- по степени взаимодействия дисперсной фазы и дисперсной среды;
- по природе взаимодействия дисперсной фазы и дисперсной среды.

По размеру частиц (по степени дисперсности) дисперсной фазы дисперсные системы классифицируются:

- молекулярно–ионные дисперсные системы - с размером частиц до 1 нм или 10^{-9} м (истинные растворы электролитов и неэлектролитов);
- коллоидно-дисперсные системы или золи - 1–100 нм или 10^{-9} - 10^{-7} м (золи металлов, малорастворимых веществ, растворы белков, крахмала, большинство биологических жидкостей (кровь, лимфа и др.);
- грубо-дисперсные системы с размерами частиц более 100 нм, или 10^{-7} - 10^{-4} м (суспензии, эмульсии, аэрозоли, пены).

Истинные растворы – гомогенные системы, образующиеся в результате распределения мелких частиц (атомов, ионов, небольших по размеру молекул) в жидком растворителе.

Коллоидные системы – имеют частицы, размеры которых в 10-100 раз крупнее размеров частиц истинных растворов, способных проходить через фильтры, но не способных проходить через полупроницаемую мембрану. Примерами могут служить растворы высокомолекулярных соединений, золь серебра в растворе желатина и другие.

Грубодисперсные системы – являясь гетерогенными системами, явно отличаются от истинных и коллоидных растворов. Частицы суспензии являются настолько крупными, что они не проходят не через фильтры, не через полупроницаемые мембраны. Примерами суспензий могут служить взвеси глины или мела в воде. Они неустойчивы, быстро осаждаются или всплывают на поверхность прозрачной воды. К суспензиям можно отнести

лосьоны, жидкие растворы антибиотиков. Лекарственные препараты в виде суспензии перед использованием необходимо встряхивать.

По агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсной среды дисперсные системы классифицируются следующим образом:

Таблица 3.6.1.1. Примеры дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсной среды

№№	Дисперсная фаза	Дисперсная среда	Примеры
1.	Газ	Газ	<u>Истинные растворы</u>
2.	Газ	Жидкость	Пена
3.	Газ	Твёрдое вещество	Твёрдая пена (пемза, пенопласт и др.)
4.	Жидкость	Газ	Аэрозоли жидких веществ (туман, пар)
5.	Жидкость	Жидкость	Эмульсии
6.	Жидкость	Твёрдое вещество	<u>Гели</u>
7.	Твёрдое вещество	Газ	Аэрозоли твёрдых веществ (пыль, порошок)
8.	Твёрдое вещество	Жидкость	Суспензии, коллоидные растворы
9.	Твёрдое вещество	Твёрдое вещество	Сплавы

По степени взаимодействия дисперсной фазы и дисперсной среды дисперсные системы классифицируются на:

- Свободные (не связанные) дисперсные системы – частицы дисперсной фазы взаимно не связаны и способны к свободному движению (лиоfoли, аэрозоли, суспензии и эмульсии).
- Связанные дисперсные системы – составляющие части дисперсной системы не имеют возможности свободного движения (гели, пены и т.д.).

По природе взаимодействия дисперсной фазы и дисперсной среды. Взаимодействие компонентов дисперсной системы определяется способностью к сольватации (гидратации).

При сильном взаимодействии дисперсной фазы и дисперсной среды образуются *лиофильные* (если дисперсной средой является вода –

гидрофильные) системы. При слабом взаимодействии дисперсной фазы и дисперсной среды образуются лиофобные (гидрофобные) системы.

Дисперсные системы могут быть *свободнодисперсными* и *связаннодисперсными* в зависимости от отсутствия или наличия взаимодействия между частицами дисперсной фазы. К свободнодисперсным системам относятся аэрозоли, лиозоли, разбавленные суспензии и эмульсии. Они текучи. В этих системах частицы дисперсной фазы не имеют контактов, участвуют в беспорядочном тепловом движении, свободно перемещаются под действием силы тяжести.



Туман



Пена



Молоко



Пемза



Гель

Связаннодисперсные системы— твердообразны, они возникают при контакте частиц дисперсной фазы, приводящем к образованию структуры в виде каркаса или сетки. Такая структура ограничивает текучесть дисперсной системы и придает ей способность сохранять форму. Подобные структурированные коллоидные системы называют гелями. Среди дисперсных систем особое место отводится *коллоидным дисперсным системам*, потому что большинство биологических систем (кровь, моча, и др.) существуют в виде коллоидных растворов. Коллоидные системы также называют золями.

По природе дисперсной среды коллоидные растворы классифицируются на:

- Лиозоли – золи, дисперсной средой которых является жидкость
- Аэрозоли – золи, дисперсной средой которых является газ
- Твёрдые золи - и дисперсной фазой и дисперсной средой являются твёрдые вещества

Разница между истинными растворами, коллоидными растворами и суспензиями приведены в таблице 3.6.1.2.

Таблица 3.6.1.2. Свойства истинных, коллоидных растворов и суспензий

Тип раствора	Типы частиц	Отношение к осадению	Разделение на части

Истинный раствор	Атомы, ионы и молекулы с малыми размерами	Частицы не осаждаются	Частицы от растворителя не отделяются фильтром или полупроницаемой мембраной
Коллоидный раствор	Относительно крупные молекулы или группы молекул, а также крупные ионы	Частицы не осаждаются	Частицы можно отделить с помощью полупроницаемой мембраны, но фильтром не разделяются
Суспензии	Очень крупные частицы, визуализируемые невооружённым глазом	Частицы быстро осаждаются	Частицы можно отделить даже при помощи фильтровальной бумаги

На рисунке 3.6.1.1. показаны свойства различных растворов.

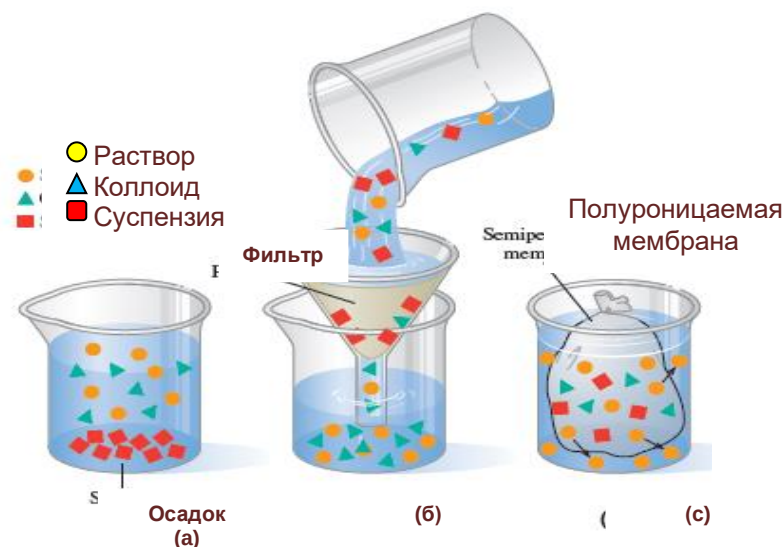


Рисунок 3.6.1.1. Свойства различных дисперсных систем: (а) осадок суспензии, (б) частицы суспензии отделяются при помощи фильтра; (с) мелкие частицы раствора и небольшие молекулы проходят через полупроницаемую мембрану, а частицы коллоидов и суспензий не проходят.

3.6.2. Способы получения коллоидных систем

Размеры коллоидных частиц больше частиц истинных растворов и меньше грубодисперсных частиц, поэтому их получают двумя противоположными способами:

- *Дисперсионный* – измельчение относительно крупных частиц до размеров коллоидных;
- *Конденсационный* – укрупнение молекул и ионов до размеров коллоидных частиц.

Дисперсионные методы

К дисперсионным относятся следующие методы: механическое раздробление, при помощи ультразвука, метод пептизации, растворение – самопроизвольное измельчение.

Механический способ. Используются механические дробители. К ним относятся шаровые и коллоидные мельницы. Шаровая мельница представляет собой цилиндрическую конструкцию, в которой установлены шары из особо твёрдого материала. В мельницу помещают вещество, подвергаемое измельчению, а работа цилиндра запускается при помощи специальных механизмов (редуктор, двигатель). За счёт быстрого вращения цилиндра и в результате соударений и трений вещество измельчается. При такой обработке достигается относительно низкая степень дисперсности – диаметр частиц достигает 50-60 нм.

Использование ультразвука. В этом способе для измельчения частиц пользуются ультразвуком. Под действием ультразвука возникают расщепляющие силы, способствующие измельчению веществ. При помощи ультразвука диспергируют графит, серу, крахмал, желатин, некоторые металлы (ртуть, свинец, цинк).

Метод пептизации. Пептизация – метод перевода свежеприготовленного осадка из состояния геля в состояние золя с использованием химического вещества (свежеприготовленные нерастворимые гидроксиды металлов, например $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и т.п.). В некоторых случаях пептизация проводится путём вывода из реакционной среды ионов электролита, вызывающих коагуляцию. Если не убрать из раствора лишние ионы электролита, они адсорбируются на коллоидных частицах, способствуют их агрегации. Роль пептизаторов в основном выполняют электролиты и регулируют дезагрегацию.

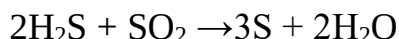
Растворение или метод самопроизвольного диспергирования. Этим способом (при помощи подходящего растворителя) диспергируются твёрдые полимеры. С использованием самопроизвольного диспергирования твёрдого

вещества в жидкой среде можно получить устойчивую двухфазную коллоидную систему. Этот метод осуществляется без постороннего механического вмешательства.

Конденсационные методы

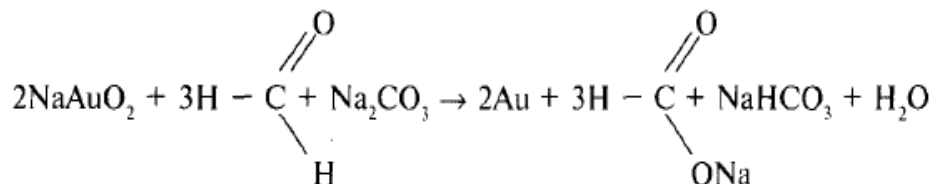
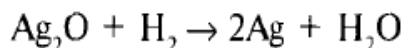
В основе конденсационных методов получения коллоидных растворов лежат химические реакции: окисление, восстановление, гидролиз, обмена, расщепление и т.п.

Метод окисления. Примером получения коллоида методом окисления является получение коллоидного раствора серы:

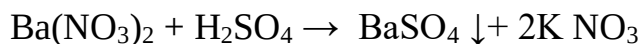
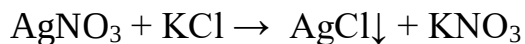


Получаемые нейтральные атомы серы конденсируются в коллоидные частицы.

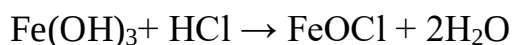
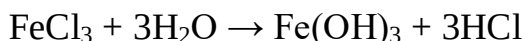
Метод восстановления. Восстановление – это присоединение электронов ионами. При этом они превращаются в атомы и конденсируются в коллоидные частицы. Используются слабые восстановители, как формалин, газообразный водород и т.п.):



Конденсация реакцией обмена. Этот способ основан на реакциях взаимодействия двух веществ, с образованием малорастворимого соединения. Эти вещества в определённых удобных условиях сохраняют свою высокую дисперсность. Примером являются реакции образования хлорида серебра и сульфата бария.



Метод гидролиза. Этот метод основан на образовании золя из солей. Например,



$\text{FeOCl} \rightarrow \text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$ диссоциирует на ионы и обеспечивает ионный слой вокруг $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Метод замены растворителя. Этот метод основан на выделении растворённого вещества из раствора в среду другого растворителя в виде

высокодисперсных нерастворимых частиц. Молекулы растворённого вещества переходят в среду, где они укрупняются до состояния коллоидной частицы.

Электрический метод. Метод был предложен Бредигом (1898) в качестве способа получения гидрозолей благородных металлов. Метод основан на образовании электрического тока между диспергированными электродами из благородных металлов (серебро, платина, золото). При высокой температуре материал электродов переходит в парообразное состояние в водную дисперсную среду. Пары металла конденсируются в виде коллоидных частиц. Этот процесс проходит при постепенном охлаждении.

3.6.3.Способы очистки коллоидных систем

Коллоидные системы при их приготовлении содержат примеси исходных веществ, лишние электролиты. Поэтому после приготовления их надо подвергать очистке. Различают следующие способы очистки коллоидных растворов:

- Диализ;
- Электродиализ;
- Компенсационный диализ и вивидиализ;
- Ультрафильтрация.

Диализ – это способ очистки коллоидных растворов от примесей электролитов или других низкомолекулярных веществ при помощи полупроницаемой мембраны. При диализе она называется диализной мембраной. Мембрана выборочно пропускает небольшие молекулы, ионы и не пропускает такие крупные частицы как коллоидные частицы.

При очистке коллоидных растворов в специальные приспособления, стенки которых обладают полупроницающей способностью помещают очищаемый раствор. Обычно это целлофановый мешочек или мешочек из другого материала, обладающего полупроницаемостью. Данный мешочек опускается в сосуд с дистиллированной водой. В результате низкомолекулярные частицы или ионы начинают переходить в окружающую водную среду. Это приводит к очистке коллоидного раствора.

Недостатком этого способа является расход большого количества времени, иногда процесс длится сутками, неделями.

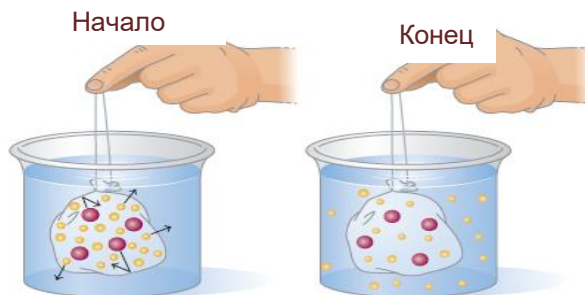


Рисунок 3.6.3.1. Переход частичек через мембрану.

- ионы Na^+ , Cl^- или частицы типа глюкозы
- частицы, типа белков и крахмала

Электродиализ. В этом методе очистки коллоидных растворов используется электродиализатор, который является тем же диализом, только с использованием электродов – катода и анода. Методом электродиализа проводится очистка коллоидных растворов в течение часов и даже минут. Электродиализатор состоит из трёх камер, одним из которых является камера, стенки которой обладают свойствами полупроницаемой мембраны. В эту камеру наливается коллоидный раствор. Две другие камеры, расположенные по бокам заполняются дистиллированной водой, с опущенными в них двумя электродами. Электроды соединяют с источником постоянного тока. В результате катионы из коллоидного направляются в камеру с катодом, а анионы в камеру с анодом. В результате процесс диализа намного ускоряется.

Компенсационный диализ и вивидиализ. Эти методы обычно применяются для изучения и очистки биологических жидкостей, имеющих характер коллоидных растворов. В компенсационном методе вместо чистого растворителя используют физиологические растворы, содержащие в своем составе те же низкомолекулярные вещества (и в том же количестве), что в норме должны присутствовать в дисперсной системе. В результате из крови удаляются только чужеродные вещества, т.е. продукты метаболизма, распада тканей. С помощью компенсационного диализа можно не только определить природу тех или иных примесей в биологической жидкости, но и установить их концентрацию.

Разновидностью компенсационного диализа является *вивидиализ*, в ходе которого очистку биологической жидкости (крови) осуществляют в живом организме. При этом в концы перерезанного кровеносного сосуда вставляются стеклянные канюли. Их разветвленные части соединяются между собой трубочками, стенки которых образованы полупроницаемым материалом. Вся система снаружи омывается физиологическим раствором

В результате компенсационного диализа за счёт диффузии и градиента концентрации наблюдаются следующие два фактора:

- если концентрация низкомолекулярного вещества в коллоидном растворе будет больше, чем в омывающем растворе, то они будут переходить через полупроницаемую мембрану в раствор, содержащий это же вещество. В результате концентрация этого вещества в растворе увеличится а в коллоидном растворе уменьшится.
- если концентрация низкомолекулярного вещества в коллоидном растворе будет меньше, чем в омывающем растворе, молекулы этого вещества будут переходить в среду коллоидного раствора и наблюдается обратное – концентрация вещества в коллоидном растворе увеличится.

В компенсационном диализе осмотическое давление раствора с низкомолекулярным веществом должно быть равно осмотическому давлению коллоидного раствора. Разница в осмотическом давлении компенсируется добавлением в раствор с низкомолекулярным веществом хлорида натрия NaCl. Этот метод основывается на изменении концентрации только того вещества, которое содержится и во внешнем растворе и в коллоидном растворе. Используя данный метод были определены концентрации в крови таких веществ, как глюкоза и мочеви́на.

Методом вивидиализа впервые были обнаружены свободные аминокислоты в крови.

Ультрафильтрация – метод очистки коллоидных растворов с помощью ультрафильтров, снабжённых специальным материалом, обладающим полупроницаемостью. При этом на фильтре остаются коллоидные частицы, а через него проходят низкомолекулярные вещества. Для ускорения процесса ультрафильтрации используется повышенное давление. Кроме того процесс можно ускорить создавая вакуум в сосуде, куда собирается фильтрат. Так как процесс ультрафильтрации проходит быстро, промыть коллоидный раствор водой можно несколько раз и в результате получается возможность получить золи высокой степени оистки.



ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ

Почки и аппарат «Искусственная почка (гемодиализ)»

Больным, почки которых перестали выполнять свою функцию, назначают диализ, процесс, который по сути является очисткой коллоидных растворов. Смысл этой процедуры, которая заключается в экстренной очистке организма, восстановлении водно-солевого, кислотно-

основного баланса с целью улучшения жизнедеятельности человека должна быть объяснена медицинским работником, который должен провести профилактическую беседу. Почки являются жизненно важным органом. Они забирают из крови лишнюю жидкость и токсины, которые выводятся из организма через мочевыделительную систему. В случае повреждения почек и нарушения их функциональности вредные вещества начинают скапливаться в организме, и в этом случае применяется метод искусственного очищения крови, который и носит название гемодиализ.

Гемодиализ – это уникальный способ эвакуации из кровяного русла токсических веществ, скопление которых происходит вследствие фильтрационной неспособности почек. Многие пациенты, которым показано проведение гемодиализа, даже не знают что это такое, а между тем, для некоторых он необходим, как воздух. Очистке подвергается кровь, являющаяся коллоидным раствором, о составе, свойствах и методах очистки которых должны знать специалисты, занимающиеся гемодиализом.



Сочетание вивидиализа и ультрафильтрации используется в аппарате «искусственная почка», предназначенном для очистки крови при острой почечной недостаточности, при ожогах и др.

Каждая почка взрослого человека содержат около 1,5-2 миллионов нефронов. В верхней части каждого нефрона имеются так называемые «клубочки» – цепь артериальных капилляров (Рисунок 3.6.3.2.) В процессе образования мочи выделяют две фазы. Первичная моча образуется в нефронах. За счет разницы в давлении происходит фильтрация растворенных в крови продуктов распада из капилляров в капсулы клубочков почечного тельца.

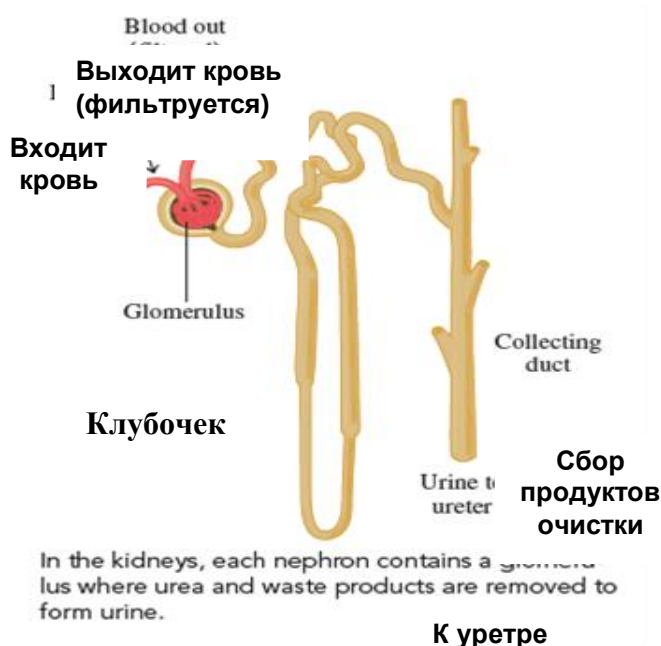


Рисунок 3.6.3.2. В каждом нефроне почки имеются гломерулы (клубочки), которые очищают мочу от мочевины и других продуктов обмена.

По химическому составу первичная моча очень близка к плазме крови. Она содержит аминокислоты, глюкозу и некоторые витамины. Вторичная моча образуется в так называемой петле Генле и извитых канальцах. При прохождении по ним из первичной мочи обратно в кровь всасывается до 99 % воды, а также все аминокислоты, сахара и некоторые минеральные соли. По составу вторичная моча значительно отличается от первичной. В ней нет аминокислот и глюкозы, понижена концентрация многих минеральных солей, но повышена концентрация мочевины, мочевой кислоты, а также сульфатов и фосфатов. Ненужные организму

вещества выводятся из организма с мочой. По собирательным трубочкам вторичная моча собирается в почечную лоханку, а из нее попадает в мочеточник.

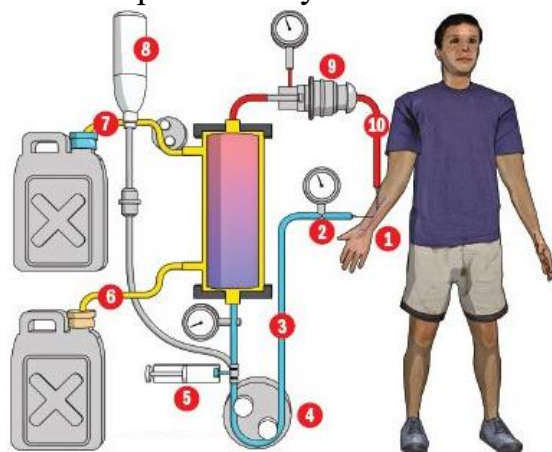
Гемодиализ. Если почки отказывают в выводе из организма конечных продуктов метаболизма, концентрация мочевины становится избыточной и за короткий срок наступает опасное для деятельности организма состояние. Возникает необходимость использования «искусственной почки» для очистки крови больного методом гемодиализа. Современный аппарат «искусственная почка» состоит из очистительной системы (водный раствор концентрата - электролита для диализа), ёмкости, куда собирается использованный концентрат, и плазмифильтра, содержащего большое число очень тонких капилляров, выполняющих роль нефронов почки. Плазмифильтр изготовлен из целлюлоида или полисульфона. Кровь больного проходит через магистраль (систему) и в высокой концентрации чужеродные вещества выводятся из крови. «Искусственную почку» подключают непосредственно к системе кровообращения больного. Кровь под давлением, создаваемым специальным насосом, протекает в узком зазоре между двумя мембранами, омываемыми снаружи физиологическим раствором. Благодаря большой рабочей поверхности мембран ненужные продукты метаболизма удаляются из крови, а жизненно необходимые низкомолекулярные вещества (неорганические соли, глюкоза, аминокислоты и т.п.) остаются в ней.

В результате не происходит потери крови, потому что мембрана не пропускает такие крупные частицы как эритроциты. Пациенты, проходящие данную процедуру не выделяют много мочи, поэтому перед её проведением и после измеряется вес больного для соизмерения количества воды до и после диализа. Больные, проходящие диализ, должны под наблюдением принимать очень небольшое количество воды. У них поднимается кровяное давление, потому что аппарат диализа под давлением может вытеснить воду из крови. Из организма некоторых больных могут вывести от 2-х до 10-ти литров воды. Эту функцию выполняет часть аппарата, называемая «ультрафильтром».

Больные могут проходить процедуру диализа в неделю 2-3 раза, каждая из которых длится 4-5 часов. «Искусственную почку» подключают непосредственно к системе кровообращения больного. Кровь под давлением, создаваемым специальным насосом, протекает в узком зазоре между двумя мембранами, омываемыми снаружи физиологическим раствором. Благодаря большой рабочей поверхности мембран, которые обладают полупроницаемостью, за счёт осмоса и диффузии, ненужные продукты метаболизма удаляются из крови, а жизненно необходимые низкомолекулярные вещества (неорганические соли, глюкоза, аминокислоты и т.п.) остаются в ней.

До гемодиализа и после него контролируется кровяное давление, пульс, температура тела для предотвращения лихорадки или других последствий.

Аппарат «искусственная почка» весит около 80 кг, кроме



плазмодиффузора, ёмкостей для диализата, он оснащён также насосом для перегонки забираемой и очищенной крови, вливаемой в вену.

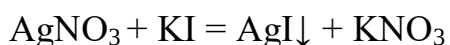
При хронической почечной недостаточности гемодиализ является эффективным методом лечения, но естественно имеются недостатки. К ним относятся

пожизненная привязанность к аппарату и лекарственным препаратам - в тяжёлых случаях течения болезни, а также осложнения связанные с попаданием инфекций в открытые вены. Сопутствующие заболевания сердца, лёгких осложняют проведение гемодиализа. При этом процедура

проводится под контролем кардиологов, пульмонологов, гематологов и т.п.

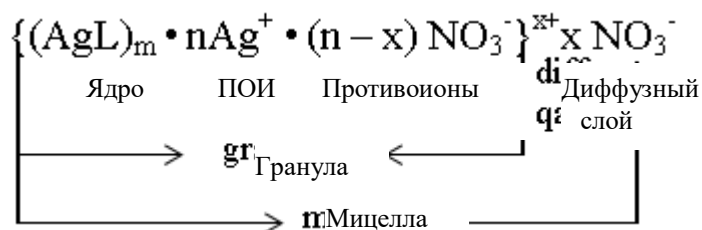
3.6.4.Строение мицеллы коллоидных частиц

Строение мицеллы можно рассмотреть на примере коллоидной частицы AgI. Образование коллоидной частицы проходит по следующей схеме:



В плохорастворимом соединении AgI ионы Ag^+ и I^- объединяются и образуют кристаллическую решётку AgI. Частицы AgI вначале образуются в аморфном состоянии, затем постепенно кристаллизуются. Если исходные вещества для реакции (AgNO_3 и KI) взяты в эквивалентных количествах, кристаллы растут, их размеры начинают превышать размеры коллоидных частиц и выпадает осадок. Если одно из исходных веществ взято в избыточном количестве, то размеры частиц AgI соответствуют размерам коллоидных частиц. Вещество, взятое в избытке выполняет роль стабилизатора. Например, если в избытке взят KI, то в растворе будут излишние ионы K^+ и I^- . Согласно правилу Панета-Фаянса, построение кристаллической решётки может происходить только за счёт ионов, входящих в эту кристаллическую решётку. В этом случае это будут ионы I^- . Поэтому ионы I^- будут продолжать формирование кристаллической решётки и сообщают ему свой заряд. В связи с этим ионы I^- являются потенциалопределяющими ионами и сообщают коллоидной частице электростатический потенциал E . Частицы, обладающие относительно высоким зарядом притягивают к себе противоположно заряженные ионы (противоионы) K^+ из раствора. Т.е. происходит адсорбция противоионов. При этом устанавливается динамическое равновесие между адсорбированными ионами и ионами в растворе. Адсорбированные на ядре ионы и потенциалопределяющие ионы в совокупности образуют адсорбционный слой, который вместе с ядром составляют гранулу коллоидной частицы. Гранула имеет такой же заряд как и E потенциал, но по абсолютной величине он немного меньше E потенциала. Это зависит от количества противоионов в адсорбционном слое. Если адсорбировалось 90% противоионов, потенциал E гранулы составляет 10% от общей величины потенциала. Потенциал гранулы называется электрокинетическим или дзета потенциалом (ξ -потенциал),

Устойчивость коллоидных систем зависит от стабилизатора (излишнего электролита) и величины заряда гранулы (ξ -потенциала). Чем больше ξ -потенциал, тем больше силы электростатического отталкивания, а значит тем устойчивее система. Строение мицеллы AgI, полученной при избытке AgNO₃ представлена схемой:



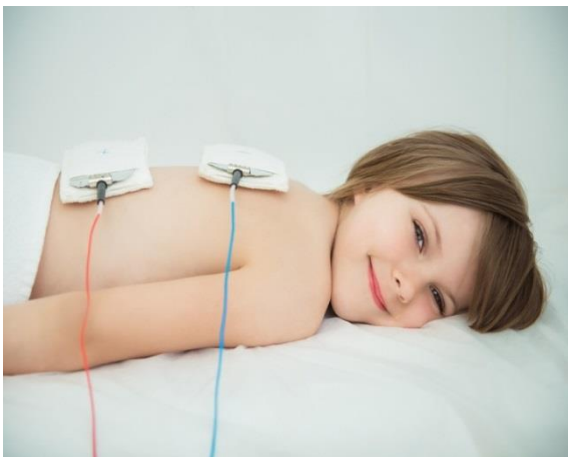
ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Электрофорез

Электрофорез – электрокинетический процесс, основанный на переносе частиц дисперсной фазы (коллоидных или белковых растворов) относительно жидкой или газообразной дисперсной среды под воздействием внешнего электрического поля.

При введении в организм лекарства методом электрофореза учитываются заряды ионов, образующихся в результате их диссоциации. Через анод вводятся катионы, например ионы металлов, алкалоиды, через катод вводятся анионы (радикалы кислот, соли, некоторые органические вещества (сульфин, пеницидин, кокаин и др.). Electrodes are placed on gauze pads soaked with a solution of the drug preparation; the active ions or molecules do not penetrate deeply into the tissues, but accumulate under the skin or in the subcutaneous connective tissue near the electrodes, creating a своеобразное «депо под кожей». The drug slowly diffuses into the blood stream, distributed throughout the body.



Спецификой электрофоретического метода является повышение эффективности воздействия препаратов, связанное с тем, что в-первых лекарственные препараты вводятся в организм в активном состоянии, и кроме того, они находятся под действием постоянного тока.

3.6.5. Свойства коллоидно-дисперсных систем

Коллоидные системы, также как и истинные растворы обладают рядом молекулярно-кинетических свойств:

1. Как и молекулы истинного раствора, коллоидные частицы золь находятся в непрерывном беспорядочном движении. Непрерывное самопроизвольное движение частиц, взвешенных в жидкости или газе, называется *броуновским движением* по имени английского ботаника Роберта Броуна, наблюдавшего такое движение в 1827 г. Непрерывное движение препятствует оседанию частиц и способствует устойчивости коллоидных систем. Интенсивность движения значительно уменьшается с увеличением размера частиц. Броуновское движение можно наблюдать в ультрамикроскоп. Броуновское движение является причиной диффузии частиц в коллоидных системах.

2. *Диффузия* – самопроизвольно протекающий процесс выравнивания концентраций в любых дисперсных системах, частицы которых находятся в беспорядочном тепловом движении. Скорость диффузии обратно пропорциональна размеру диффундирующих частиц и вязкости дисперсионной среды. Наличие диффузии частиц позволяет работать с ними как с истинными растворами (концентрирование, разбавление и т.п.).

3. Для коллоидных растворов, как и для истинных, характерно *осмотическое давление*. Если коллоидный раствор и чистая жидкость разделены мембраной, непроницаемой для коллоидных частиц и проницаемой для молекул жидкости, то наличие мембраны ограничивает свободное передвижение коллоидных частиц по направлению чистой жидкости.

Неспособность к прохождению через полупроницаемые мембраны, являющаяся одним из характерных отличий коллоидных систем от растворов низкомолекулярных веществ, используется в методах диализа и ультрафильтрации для очистки и концентрирования растворов. В связи с тем, что коллоидные растворы нельзя получить в больших концентрациях, их осмотическое давление очень незначительно.

Наличие молекулярно-кинетических свойств коллоидных растворов объясняет их относительную устойчивость по сравнению с грубодисперсными системами.

Также коллоидные растворы обладают некоторыми специфическими свойствами:

- светорассеивание;
- коагуляция;
- не проходят через ультрафильтры;
- частицы видны в электронный микроскоп.

Данные свойства коллоидных растворов позволяют объяснить причины их неустойчивости.

3.6.6. Коагуляция коллоидных растворов

Устойчивость любой дисперсной системы определяется её способностью противостоять агрегации и осаждению частиц дисперсной фазы. Различают *кинетическую* и *агрегативную* устойчивость. Кинетическая устойчивость - это устойчивость дисперсных систем по отношению к действию силы тяжести и объясняется наличием броуновского движения. Броуновское движение способствует тому, что диспергированные частицы способны противостоять действию сил тяжести или центробежных сил, вызывающих выделение мицелл из золя. Такие системы как пыль, суспензия или эмульсия, которые относятся к грубодисперсным системам неустойчивы и оседают (*сидиментируют*), потому что частицы их тяжелы и практически не могут осуществлять теплового движения. Наоборот, молекулярно-ионные дисперсные системы, такие как газы, истинные растворы, обладают высокой кинетической устойчивостью, потому что им свойственны тепловое движение и способность к диффузии. Коллоидные системы по устойчивости занимают промежуточное положение между молекулярно-ионными и грубодисперсными системами.

Таким образом кинетическая устойчивость зависит от степени дисперсности дисперсной фазы, от вязкости растворителя в дисперсной среде,

от температуры и разности плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Агрегативная устойчивость - это способность коллоидной системы в той или иной мере сохранять степень дисперсности образующих её мицелл. Этот вид устойчивости объясняется с одной стороны, наличием у коллоидных частиц зарядов, что мешает им соединиться в более крупные агрегаты, а с другой, агрегативную устойчивость коллоидных систем можно объяснить тем, что вокруг коллоидных частиц могут образовываться тесно связанные между собой сольватные оболочки из молекул растворителя, которые благодаря упругости и повышенной вязкости производят «расклинивающий эффект» и препятствуют слипанию частиц.

По своей агрегативной устойчивости системы делятся на два типа:

- самодиспергируемые и термодинамически устойчивые лиофильные коллоидные растворы ($\Delta G < 0$). К ним относятся мицеллы ПАВ (поверхностно-активных веществ), растворы высокомолекулярных соединений и другие;
- несамодиспергируемые и термодинамически устойчивые лиофобные дисперсные системы ($\Delta G > 0$). Примерами служат золи, эмульсии, суспензии и другие.

Коллоидные системы в отличие от истинных растворов обладают сильно развитой поверхностью и поэтому имеют большой избыток поверхностной энергии. Согласно II закону термодинамики это приводит к малой устойчивости коллоидных систем. По принципу минимума свободной энергии коллоидные системы стремятся самопроизвольно уменьшить запас свободной поверхностной энергии и перейти в устойчивое состояние. Во всяком коллоидном растворе коллоидные частицы заряжены. Пока заряд сохраняется, между частицами действуют силы взаимного отталкивания, что препятствует их слипанию. При относительно больших расстояниях между частицами в коллоидном растворе преобладает отталкивание, а при малых – притяжение. Когда силы межмолекулярного притяжения будут превосходить силы отталкивания, а это происходит при расстояниях между частицами 10^{-8} – 10^{-7} см, частицы коллоидного раствора начинают слипаться, укрупняться и образовывать крупные агрегаты, т.е. нарушается агрегативная устойчивость. Нарушение агрегативной устойчивости приводит к появлению таких крупных частиц-агрегатов, которые уже не смогут распределяться по всему объему, при этом система потеряет и кинетическую устойчивость. Явление укрупнения частиц в коллоидных растворах в результате действия молекулярных сил

сцепления называется *коагуляцией* (от латинского *coagulatio*- свертывание, сгущение).

Коагуляция может быть *явной и скрытой*. Если коагуляция вызвана под воздействием электролитов, при малых концентрациях электролитов происходит только незначительное слипание частиц, т.е. начальная стадия коагуляции, которая называется *скрытой коагуляцией*. Она протекает незаметно для невооруженного глаза, и агрегирование частиц в системе можно обнаружить только с помощью приборов, фиксирующих изменение цвета раствора, изменение электрокинетического потенциала. При этом не наблюдается разделения системы на две фазы. При больших концентрациях электролитов, когда диспергированные частицы соединяются между собой в агрегаты, увеличиваясь в размере и массе, и седиментируют, то говорят о *явной коагуляции*.

Коагуляцию вызывают такие факторы, как механическое воздействие (размешивание или встряхивание), резкое изменение температуры (нагревание или охлаждение), добавление растворов электролитов, длительный диализ, действие электричества, и лучистой энергии. Иногда коагуляция наступает в результате «старения» или химических изменений, происходящих в золе.

Так как устойчивость коллоидных растворов определяется их электрическим зарядом, то для коагуляции используют электролиты, которые снимают заряд гранулы. Коагуляция золь происходит только при добавлении определенных количеств электролита. То *наименьшее количество электролита, которое вызывает начало явной коагуляции, называется порогом коагуляции золя*. Порог коагуляции выражается в долях миллимолей электролита на литр золя (ммоль/л). Коагулирующая способность различных электролитов (ионов) определяется величиной, называемой *порогом коагуляции (ПК)*.

Коагуляцию вызывают те ионы электролита, которые несут заряд противоположный по знаку заряду гранулы коллоидной частицы. Например, для коагуляции гидрозоль $\text{Fe}(\text{OH})_3$, частицы которого несут положительный заряд, коагулирующим ионом является анион, для гидрозоль As_2S_3 – катион. Коагулирующее действие электролитов объясняется *правилом Шульце-Гарди*. *Коагуляцию вызывают ионы электролита, заряд которых противоположен заряду гранулы коллоидной частицы. Чем выше заряд иона вызывающий коагуляцию, тем больше его коагулирующее действие и тем ниже порог коагуляции*.

3.6.7. Оптические свойства коллоидных систем

При прохождении через дисперсную систему свет отражается, поглощается или рассеивается частицами. Рассеяние света наблюдается в том случае, когда длина волны видимого света больше диаметра частицы дисперсной фазы. Отражение света частицами наблюдается, если размеры частиц превышают длину волны, т.е. в грубодисперсных системах. Коллоидные частицы по размеру меньше или соизмеримы с длинами волн видимого света, поэтому световые лучи от них не отражаются и они не видны в оптическом микроскопе. Для коллоидных частиц наблюдается только светорассеяние. Это можно проследить на следующем опыте. Если на прозрачный коллоидный раствор в сосуде направить пучок световых лучей и наблюдать его сбоку на темном фоне, то можно увидеть в жидкости светлый конус, который называется *эффектом или конусом Тиндаля*.

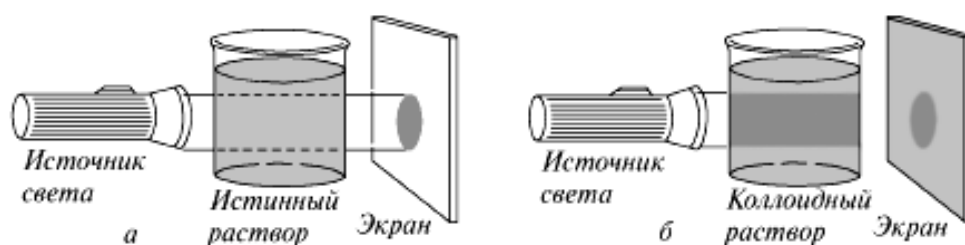


Рисунок 3.6.7.1. Прохождение света через истинный раствор и коллоид.

Пучок света проходит через раствор, не рассеиваясь (*а*); коллоидные частицы рассеивают проходящий через раствор пучок света, в результате он становится видимым (*б*); диффузный пучок света не дает на экране четкого изображения

3.6.8. Коллоидные поверхностно-активные вещества и их свойства

Коллоидная химия помимо изучения физико-химических свойств дисперсных систем занимается физико-химией поверхностно-активных, а также высокомолекулярных соединений, рассматривает понятия поверхностной энергии, поверхностного натяжения и факторов влияющих на них.

Вещества, способные снижать избыток поверхностной энергии на поверхности раздела фаз называются поверхностно-активными веществами (ПАВ). К типичным ПАВ относятся органические соединения, молекулы которых имеют амфифильный характер, т.е. состоят из углеводородного неполярного (гидрофобного) радикала и полярной (гидрофильной) группы, резко отличающихся по молекулярной природе и свойствам. Амфифильный характер молекул (ионов) типичных ПАВ обеспечивает большую или

меньшую растворимость их в воде и в то же время сообщает известное сродство к неполярным фазам. С ростом длины гидрофобной цепи поверхностная активность молекул возрастает, и они по своим свойствам начинают отличаться от низкомолекулярных ПАВ, и поведение их в растворе также отличается от простых солей. Если органические молекулы содержат до семи углеродных атомов (спирты, карбоновые кислоты), в полярном растворителе они образуют молекулярные растворы, при количестве углеродных атомов больше семи – при малых концентрациях образуют молекулярные растворы. С ростом концентрации двойственность свойств молекул таких дифильных веществ приводит к самопроизвольному объединению части молекул ПАВ в крупные агрегаты – мицеллы. Концентрация, при которой в растворе ПАВ появляются мицеллы, называется *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)*. Эта концентрация охватывает довольно узкую область, в растворе возникает большое число мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами). Образование мицеллярных структур в объеме фиксируют по резкому изменению ряда физико-химических свойств (поверхностному натяжению, вязкости, электрической проводимости и др.) растворов ПАВ. На этом основаны методы определения ККМ.

Поверхностно-активные вещества, способные переходить в растворах с изменением концентрации от молекулярно-ионной дисперсности к коллоидной, называются *коллоидными поверхностно-активными веществами*. В растворах коллоидных ПАВ при концентрациях, больших, чем ККМ, существует обратный переход и соответствующее термодинамическое равновесие:



Такие системы обладают одновременно свойствами молекулярных и коллоидных растворов. Сдвиг в сторону свойств тех или иных растворов определяется концентрацией и температурой. При повышенных концентрациях и пониженных температурах проявляются коллоидные свойства; в разбавленных растворах и при повышенных температурах выражены преимущественно свойства молекулярных растворов. Поэтому их называют также *полуколлоидными системами или полуколлоидами*. Если повысить концентрацию до ККМ, начинают образовываться мицеллы – сферические агрегаты с полярными группами, обращенными наружу, и углеводородными цепями молекул, соединенных друг с другом (Рисунок

3.6.8.1.). В одном таком агрегате число молекул ПАВ обычно достигает 50–100.



Рисунлк 3.6.8.1. Образование мицелл дифильных ПАВ в полярном и неполярном растворителе

Примерами могут служить водные растворы мыла, высокомолекулярные карбоновые кислоты, таниды, пектины, большинство соединений из классов белков и жиров. Золи коллоидных ПАВ ведут себя как лиофильные золи. Исследование их свойств имеет большое значение для изучения биологических структур.

Коллоидные ПАВ являются полидисперсными системами, одновременно состоящими из обычных простых молекул и их ассоциатов (мицелл, состоящих из одних и тех же молекул). Коллоидные растворы ПАВ, несмотря на гетерогенность, являются устойчивыми системами.

Способность к мицеллообразованию в сочетании с высокой поверхностной активностью обуславливает целый ряд типичных свойств коллоидных ПАВ: солюбилизирующую способность, высокую эффективность их стабилизирующего, эмульгирующего, смачивающего и моющего действия. Солюбилизация является одним из характерных свойств растворов коллоидных ПАВ и заключается в растворении органических неполярных веществ в водных мицеллярных растворах ПАВ. Неполярные молекулы веществ, добавленных к раствору ПАВ, проникают в неполярное ядро мицеллы, углеводородные цепи раздвигаются, и объем мицеллы увеличивается. Самопроизвольное эмульгирование жиров желчью в процессе их усвоения организмом связано с явлением солюбилизации, оно имеет широкое применение в фармацевтической промышленности, рассматривается при исследовании некоторых сторон обмена веществ, процессов миграции и ассимиляции различных олеофильных веществ в организме. Фрагментирование клеточных мембран коллоидными ПАВ объясняется солюбилизацией липидов.

Если моющие и пенообразующие свойства ПАВ больше имеют значение в народном хозяйстве, солюбилизирующие свойства имеют большое значение при изготовлении фармацевтических препаратов.

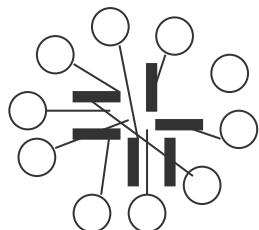


Схема процесса
солюбилизации

Лекарственные препараты проявляют своё избирательное действие именно благодаря содержанию в них ПАВ. Например известный препарат аспирин обладает способностью разжижать кровь, но при его употреблении вовнутрь повышает кислотную среду желудка желательного, чтобы его усвоение проходило через стенки кишечника. Это избирательное действие через стенки кишечника обеспечивается добавлением в препарат поверхностно-активного вещества. Проявляя солюбилизирующее действие мицеллы вбирают в себя во внутрь молекулы органического вещества и доставляют лекарственный препарат к месту его действия.

Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС). Растворы ВМС, в том числе биополимеров обладают всеми свойствами коллоидных растворов. Схожесть свойств растворов ВМС с золями в первую очередь обусловлена большими размерами частиц. В растворах полимеров, также как в золях скорость диффузии небольшая, те и другие не проходят через полупроницаемые мембраны.

Раствор полимера низкой концентрации в хорошем растворителе обладает гомогенностью и по свойствам близок к молекулярным растворам. С увеличение концентрации макромолекул полимера приводит или к образованию глобул, или к агрегации нескольких макромолекул. Оба процесса ведут к образованию новой фазы, т.е. к образованию мицелл. Полимеры в растворах присутствуют в виде мицелл и поэтому проявляют свойства зольей. Агрегативная устойчивость такого золья зависит от того как располагаются полярные и неполярные группы на границе макромолекула-среда при формировании мицеллы золья. Таким образом формируется сольватная оболочка вокруг мицеллы. Этот процесс походит на процесс образования мицеллы из поверхностно-активных веществ. Таким образом устанавливается равновесие между молекулярным раствором и коллоидом, такого же характера как и равновесие в растворах ПАВ:



Свойства ВМС. В обычных условиях растворы ВМС по своим свойствам близки к коллоидным растворам и их можно рассматривать как термодинамически устойчивые лиофильные коллоидные системы. Размеры их частиц соответствуют степени дисперсности коллоидов и составляют около 10^{-6} - 10^{-7} см. Такие частицы как мицеллы золя задерживаются полупроницаемой мембраной, имеют малую скорость диффузии, могут даже коагулировать под воздействием некоторых внешних факторов. А процесс растворения идёт по такому же механизму как и образование истинных растворов и формируются термодинамически устойчивые системы. Поэтому растворы высокомолекулярных соединений можно характеризовать как растворы, занимающие промежуточное положение между коллоидными и истинными растворами.

Белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, являясь структурными единицами организма, обладают всеми свойствами высокомолекулярных соединений. Поэтому при их изучении необходимо основываться на всех свойствах ВМС. Т.е. они при растворении сначала набухают, растворы обладают большой вязкостью, подвергаются высаливанию, гелеобразованию, коацервации и др.

Вязкость растворов ВМС. Вязкость – это внутреннее трение, т.е. свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. Она характеризует степень свободного передвижения молекул относительно друг друга

В агрегативно-устойчивых разбавленных растворах молекулярно-ионных дисперсных систем (истинные растворы) движение частиц абсолютно свободно. Это говорит о том, они не обладают определённой структурой. Систем вообще не обладающих вязкостью не существует. И.Ньютон установил, что любой раствор, в определённой степени обладает вязкостью и потому такие системы называются *Ньютоновскими жидкостями*. Вязкость таких систем объясняется законом Эйнштейна: *Вязкость дисперсных систем (золей, суспензий) увеличивается с увеличением количества дисперсной фазы.* Есть системы, не являющиеся Ньютоновскими жидкостями. В них увеличение вязкости, не подчиняясь закону Эйнштейна, начинает опережать увеличение концентрации дисперсной фазы. К ним относятся растворы ВМС, в том числе и кровь, являясь коллоидным раствором не принадлежит к числу Ньютоновских жидкостей.

Ещё одним важным свойством крови является степень её текучести. Свойства жидкостей, определяемые их текучестью изучает раздел физики, называемый *реологией*. Поэтому свойства крови, связанные с скоростью течения крови называются реологическими свойствами. *Реология* – (от слова rheos - поток и logos – изучение) наука изучающая деформирование, вязкость, а также эластичность и пластичность веществ в растворе. *Кровь* – это суспензия эритроцитов в физиологическом растворе. Основное свойство эритроцитов – это стремление к агрегации, структурированию. Основным показателем текучести крови является её вязкость, структурирование, деформация.

Основными факторами, влияющими на структуру дисперсных систем и их реологические свойства являются концентрация частиц дисперсной фазы и энергия взаимодействия частиц.

Итак мы установили, что кровь не является Ньютоновской жидкостью. Она является структурированным раствором форменных элементов в жидкости, т.е. в плазме. Так как основную часть форменных элементов крови составляют эритроциты, кровь является суспензией эритроцитов в физиологическом растворе. Важным свойством эритроцитов является их стремление к агрегации. Поэтому величина вязкости крови имеет ощутимо высокие значения. В крупных венах вязкость крови в нормальном состоянии составляет $\eta_{\text{крови}} = (4.2-6) \cdot \eta_{\text{воды}}$; при анемии $\eta_{\text{анем}} = (2-3) \cdot \eta_{\text{воды}}$; при полицитемии $\eta_{\text{полиц}} = (15-20) \cdot \eta_{\text{воды}}$. В плазме $\eta_{\text{пл}} = 1.2 \cdot \eta_{\text{воды}}$. Для воды $\eta_{\text{воды}} = 0,01$ Пуаз (1 Пуаз = 0,1 Па · с). С уменьшением температуры вязкость любой жидкости возрастает. Вязкость крови при понижении температуры от 37°C до 17°C увеличивается на 10%.

3.6.9. Устойчивость растворов полимеров

В определённых условиях в растворах ВМС, также как и в коллоидных растворах, частицы начинают укрупняться – наблюдается коагуляция. Но в отличие от золей период скрытой коагуляции у растворов ВМС проходит медленно и долго. В некоторых случаях *высаливание* и *желеообразование* начинается не переходя на стадию явной коагуляции.

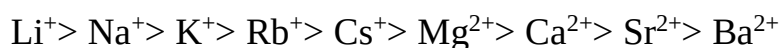
Высаливание – это процесс осаждения растворённого вещества под воздействием небольших количеств нейтральных солей. Если для осаждения коллоидов достаточно небольших количеств электролита (ммоль/л), то для осаждения ВМС требуется практически насыщенный раствор электролита. Осаждение ВМС из раствора сильно отличается от коагуляции золей.

Причиной высаливания является разрыв сольватных связей между макромолекулами ВМС и растворителем. Данный процесс называется десольватацией и приводит к уменьшению растворимости ВМС и в конечном итоге к его осаждению. Высаливающее действие электролита напрямую зависит от сольватирующей способности ионов. Коагуляцию ВМС вызывают оба иона электролита. К высаливанию приводят не только ионы электролита, но и любой растворитель или вещество, подавляющее растворимость ВМС. Например, ацетон или спирт легко осаждают желатин из его водного раствора, потому что они легко связываются с желатином и обезвоживают его. По высаливающей способности электролиты располагаются в лиотропный ряд:

Ряд анионов:



Ряд катионов:



В приведённых рядах высаливающее действие ионов уменьшается слева направо. В некоторых случаях ВМС осаждают добавляя к раствору растворитель, в котором ВМС растворяется хуже. Растворимость полимера также зависит от длины макромолекулы. Чем длиннее цепь, тем меньше растворимость полимера и тем легче он осаждается. Это свойство полимеров используется при анализе полидисперсных систем.

Гелеобразование. В большинстве случаев явная коагуляция полимеров сопровождается *гелеобразованием*. В этом случае осадка не образуется, а вся система по всему объёму переходит в состояние желе. *Гель* - связнодисперсная система, содержащая сплошную пространственную сетку из частиц дисперсной фазы, в ячейках которой заключен растворитель. Гель можно рассматривать как коллоидный раствор ВМС, который под воздействием внешних факторов потерял свою текучесть. *Гелями в организме являются мозг, кожа, хрящи, глазное яблоко.* Для большинства гелей характерна эластичность. При резком механическом воздействии на гель происходит его разжижение, но этот процесс обратим, и в состоянии покоя образовавшийся раствор снова превращается в гель. Это явление называется тиксотропией. Тиксотропия наблюдается при сотрясении мозга и последующем восстановлении его структур. При длительном стоянии геля происходит необратимый процесс его старения, который выражается в дальнейшем упорядочении структуры, сжатии геля и выделении из него растворителя. Этот процесс называется синерезисом. Старению геля способствуют низкая температура, высокая концентрация полимера, кислотность, соответствующая изоэлектрической точке, и длительный покой в системе. В живых тканях синерезис проявляется в уплотнения мяса старых животных и утончении их

костей. Под воздействием температуры, изменения рН, действия солей происходит ещё одна своеобразная разновидность коагуляции – *коацервация*.

Коацервация. Отличие коацервации от высаливания заключается в том, что без выпадения осадка система разделяется на две фазы. Если в одной из них образуется раствор полимера в растворителе, то в другой раствор растворителя в ВМС. В том растворе, где концентрация полимера выше начинается укрупнение образующихся капель. Коацервация имеет большое значение в разработке технологий изготовления микрокапсул. Например, в фармацевтике капсулирование применяется для защиты лекарственных препаратов от внешнего воздействия. Оболочка лекарственного препарата ничто иное, как адсорбированные на его поверхности коацерваты полимеров.

3.6.10. Коллоидная защита

Если, до того как вызвать коагуляцию коллоидного раствора добавлением электролита, добавить в систему ПАВ, свойство золей противостоять коагулирующему действию электролитов повышается. Причиной этого является образование «защитной» оболочки вследствие адсорбции ПАВ на поверхности золя своей лиофобной (гидрофобной) частью и ориентацией к растворителю лиофильной (гидрофильной) частью. Если добавляемый ПАВ обладает свойством иона, под его воздействием возрастает величина электрокинетического потенциала золя и он приобретает устойчивость по сравнению с исходным состоянием.

Повышение устойчивости коллоидных частиц против действия электролитов под воздействием ПАВ называется «*коллоидной защитой*». Количественно «коллоидная защита» оценивается величиной «защитного числа», которое для золя золота называется «золотым числом», для золя железа – «железным числом», для золя серебра – «серебрянным числом» и т.п.

Например, «золотым числом» называется количество миллиграммов вещества, обеспечивающего защиту 10 мл золя золота от воздействия 1 мл 10 %-го раствора NaCl. Для защиты золя золота от коагуляции можно воспользоваться различными веществами. Результат защиты зависит от свойств вещества. При маленькой величине защитного числа защитное действие защитного вещества будет выше. В нижеприведённом ряду наибольшее защитное действие оказывает желатин (наименьшее «золотое число») и наименьшим защитным действием обладает крахмал у которого «золотое число» наибольшее:

желатин (0,01 мг) > гемоглобин (0,05 мг) > яичный альбумин (2,5 мг) >

крахмал (20,0мг).

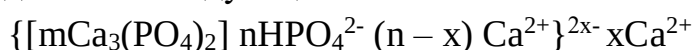
В условиях организма защитную функцию выполняют белки. В физиологических процессах коллоидная защита имеет очень большое значение. Например в крови белки удерживают труднорастворимые фосфат и карбонат кальция в диспергированном состоянии. При некоторых заболеваниях наблюдается изменение концентрации защитного вещества, что приводит к осаждению солей (в почках, печени, суставах собираются соли). Большинство лекарственных препаратов выпускается в виде защищённого золя (колларгол, протаргол и др.)

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ

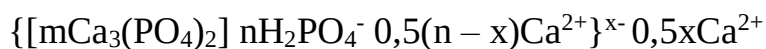


Коллоидные системы организма

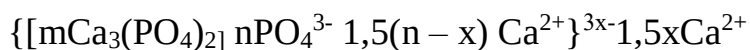
В любом живом организме представлены практически все виды коллоидных систем – лиофобные и лиофильные, связнодисперсные и свободнодисперсные. Леофильные системы представлены белками, нуклеиновыми кислотами, полисахаридами. Они могут находиться как в виде растворов (кровь, лимфа, спинномозговая жидкость), так и в виде связнодисперсных систем (цитоплазма, вещество мозга, водянистое содержимое глазного яблока, мышцы). Растворы белков содержат отдельные частицы, как истинные растворы, однако размер этих частиц близок к коллоидным, поэтому они обладают многими свойствами коллоидных систем. В число лиофобных дисперсных систем входят труднорастворимый фосфат кальция (участвующий в образовании АТФ, костного матрикса, неорганической основы зубов), холестерин (сложные эфиры которого входят в липидную часть клеточных мембран), фосфолипиды (из которых образованы клеточные мембраны и оболочки нервных волокон) и другие вещества. Согласно современным представлениям, слюну также можно представить, как биологическую жидкость, состоящую из мицелл, окруженных плотными структурированными водно-белковыми оболочками. Отдельные шарообразные мицеллы, тесно соприкасаясь, взаимно отталкивают и тем поддерживают друг друга в растворе. Основу слюны составляют мицеллы фосфата кальция. Роль потенциалопределяющих ионов выполняют гидрофосфат-анионы, противоионами служат катионы кальция. Состав мицелл можно представить следующей схемой:



При подкислении слюны состав мицеллы изменяется. В кислой среде потенциалоопределяющими становятся дигидрофосфат-ионы, заряд гранулы уменьшается, следовательно, уменьшается толщина диффузного слоя и устойчивость мицеллы:



Ионы дигидрофосфата, не образующие с кальцием труднорастворимых соединений, не участвуют в процессе реминерализации, поэтому для поддержания мицеллы в устойчивом состоянии частично растворяется эмаль зубов. Вследствие расходования кислоты на этот процесс среда приближается к нейтральной, что приводит к постепенному восстановлению строения мицеллы, после чего вновь начинается реминерализация растворившейся эмали. Подщелачивание слюны также приводит к изменению строения мицелл; в этом случае роль потенциалоопределяющих ионов играют фосфат-ионы:



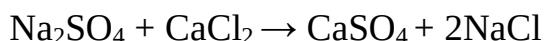
Эта мицелла неустойчива, поскольку ионы кальция и фосфата взаимодействуют друг с другом с образованием труднорастворимого фосфата кальция, что приводит к активизации процесса камнеобразования. На поверхности коллоидных частиц слюны адсорбируются высокомолекулярные соединения – белки альбумины, муцины и др. Они не позволяют мицеллам сближаться и объединяться в более крупные агрегаты. Благодаря такой защите слюна сохраняет устойчивость даже в условиях высоких концентраций ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} , значительно превышающих ПР $Ca_3(PO_4)_2$.

Очень широко и разнообразно представлены коллоидные растворы в крови. В ней присутствуют наряду с истинными молекулярными растворами сахаров, электролитов, аминокислот, белков и коллоидные растворы – золи фосфатов кальция, холестерина, билирубина, уратов, жиров, фосфолипидов; к дисперсным системам крови относятся также газовые эмульсии O_2 , N_2 и CO_2 и суспензии эритроцитов, тромбоцитов, лейкоцитов. В последние годы в медицинской практике наблюдается увеличение случаев тромбозов и эмболий, связанных с коагуляцией крови в кровеносных сосудах. В норме форменные элементы крови и интима (внутренняя поверхность кровеносных сосудов) имеют ДЭС с отрицательным значением ζ -потенциала. Повреждение стенок сосудов, введение лекарственных средств, развитие атеросклероза или артериита приводит к перезарядке ДЭС, вследствие чего происходит прилипание отрицательно заряженных тромбоцитов и отложение белка фибрина на поврежденной стенке сосуда, т.е. образуются пристеночные тромбы. Аналогично формируются и эритроцитные тромбы. Снижение содержания веществ, стабилизирующих дисперсные системы, приводит к

патологиям не только в крови, но и в других биологических жидкостях организма – желчнокаменной и мочекаменной болезням, кальцинозу, холестенозу и др. Анафилактический шок связан с нарушением равновесия коллоидных дисперсных систем в организме и их агрегацией в более крупные частицы – коллоидоплазией.

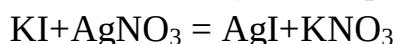
Ситуационные задачи

1. $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ широко применяется в медицине в гипсовых повязок. Напишите строение мицеллы золя CaSO_4 при избытке Na_2SO_4 и CaCl_2 . Определите заряд золя



2. Коагуляция 4-х литров золя гидроксида железа (III) наступила при добавлении 0,91 мл 10% раствора сульфата магния (плотность 1,1 г/мл). Вычислите порог коагуляции золя сульфат ионами.

3. Золь иодида серебра может быть получен по реакции:



при избытке иодида калия. Он подвергается коагуляции сульфатом калия и ацетатом кальция. Напишите строение мицеллы золя. Какие ионы использованных электролитов вызывают коагуляцию? У которого из них коагулирующее действие выше?

4. В основе почечных и печёчных камней лежит соль - оксалат кальция CaC_2O_4 . При ликвидации камней данной мицеллы используют метод пептизации. Напишите мицеллу золя CaC_2O_4 при избытке хлорида кальция. Какие ионы участвуют в качестве пептизатора? К какому электроду будут двигаться гранулы мицеллы золя? Как можно повысить устойчивость данного коллоида?

Тестовые вопросы

1. Эффект Тиндаля характерен для:

- А. Истинных растворов
- В. Ионно-дисперсных систем
- С. Молекулярно-дисперсных систем
- Д. Коллоидно-дисперсных систем

2. Потенциалопределяющими ионами коллоидной частицы являются:

- А. противоионы
- В. ионы диффузного слоя

С. ионы, образующие ядро

Д. ионы, адсорбированные на агрегате молекул

3. Дисперсная система с жидкой дисперсной фазой и жидкой дисперсной средой называется:

А. Эмульсия В. Суспензия С. Сплав Д. Пена

4. Дисперсная система с твёрдой дисперсной фазой и жидкой дисперсной средой называется:

А. Суспензия В. Эмульсия С. Аэрозоль Д. Гель

6. Мицелла – это, способная к самостоятельному существованию:

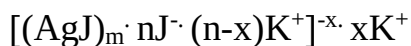
А. частица с частично отрицательным зарядом

В. электронейтральная коллоидная частица

С. отрицательно заряжённая частица

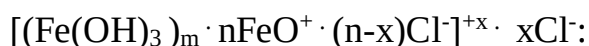
Д. положительно заряженная коллоидная частица

7. Укажите противоионы в коллоидной частице



А. $(n-x) K^+$ В. nJ^- С. xK^+ Д. $(AgJ)_m$

7. Укажите адсорбционный слой в коллоидной частице



А. $(n-x)Cl^-$ В. xCl^- В. $nFeO^+ \cdot (n-x)Cl^-$ Г. $(Fe(OH)_3)_m$

8. Одним из специфических свойств коллоидно-дисперсных систем, отличающим их от истинных растворов, является:

А. растворимость в воде

В. броуновское движение

С. наличие осмотического давления

Д. стремление к агрегации молекул

9. Коагулирующая способность тем сильнее выражена, чем

А. выше заряд коагулирующего иона

В. меньше заряд коагулирующего иона

С. меньше концентрация электролита

Д. меньше заряд

10. Коагулирующая способность тем сильнее выражена, чем:

А. выше заряд коагулирующего иона

В. меньше заряд коагулирующего иона

С. меньше концентрация электролита

Д. меньше заряд аниона

Глава 3.7. Химическая кинетика

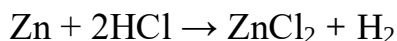
Изучение кинетики и механизмов протекания химических реакций и умение применять их к биологическим системам необходимо медикам, так как некоторые биохимические реакции протекают во времени и являются кинетическими. Действие лекарственных препаратов осуществляется по законам химической кинетики. Процессы, протекающие в биологических объектах, принадлежат к открытым системам, в которых постоянно происходит обмен веществ и энергии с внешней средой. Биохимические реакции в этих системах являются многоступенчатыми. Например, реакции гидролиза белков, углеводов, превращение моносахаридов в CO_2 и др. Большая часть биохимических реакций клетки протекает с участием радикалов и ионов. Эти реакции отличаются высокими скоростями. Выбор пути химических превращений в живом организме определяется конкретными условиями обмена веществ в нем.

Химическая кинетика - раздел физической химии, изучающий скорости и механизмы химических реакций и факторы, влияющие на них. Это важный раздел химии, так как получение новых веществ и исследование их свойств возможно лишь при знании механизма химических процессов. Химические реакции протекают с различными скоростями. Некоторые протекают за доли секунды, со взрывом, т.е. мгновенно, другие – медленно (десятилетия, столетия, например, ржавление железа, образование пород, минералов). Кроме того, для осуществления химических реакций необходимы определенные условия: давление, температура и др. Одна и та же реакция идет медленно при обычной температуре и очень быстро при высокой. Химическая кинетика изучает скорости химических реакций и их зависимость от различных факторов.

Различают гомогенные и гетерогенные реакции. Гомогенные реакции протекают в однородной среде (например, в газообразной фазе или жидком растворе); гетерогенные протекают в неоднородной среде, - между веществами, которые находятся в разных фазах (твердой и жидкой, газообразной и жидкой и т.д.). Таким образом, гомогенные реакции происходят равномерно во всем объеме;



гетерогенные – на границе раздела фаз.



В связи с этим скорости гомогенной реакции и скорости гетерогенных реакций определяются различно. *Скоростью гомогенной реакции* называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы. *Скоростью гетерогенной реакции* называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице поверхности фаз. Скорость реакции обычно характеризуют изменением концентрации какого-либо из исходных или конечных продуктов реакции в единицу времени. Единицы измерения скорости реакции – (моль/л сек.) или (моль/см³ сек.).

В отличие от термодинамики, химическая кинетика *решает следующие задачи:*

1. Установление экспериментальным путем зависимости между скоростью химической реакции и условиями ее проведения, т. е. концентрацией реагентов и продуктов реакции, присутствия катализатора, температурой,



давлением и т. д. На основе этого дается количественное описание хода химической реакции во времени в виде математических формул, называемых кинетическими уравнениями.

2. Установление механизма химической реакции, т. е. выяснение элементарных стадий, из которых она состоит, и идентификация активных промежуточных частиц, ответственных за осуществление этих стадий. Знание механизмов позволяет сознательно управлять процессом.

3. Установление связи между строением химических соединений и их реакционной способностью. Знание такой связи позволяет предсказывать химические свойства веществ, целенаправленно искать новые химические реакции, новые вещества с ожидаемым комплексом свойств. Большая роль в решении этой задачи отводится теоретическим методам расчета констант скорости элементарных реакций и теоретическим методам расчета кинетики сложных реакций как совокупности элементарных реакций разных типов. В сжатой форме эти три основные задачи химической кинетики можно сформулировать так: изучение химических превращений, предсказание их и управление ими.

Химическая кинетика изучает:

- протекание химических реакций во времени;
- определение скорости реакции и её зависимость от природы, концентрации веществ, температуры и наличия катализатора;
- выявление механизма реакции, т.е. числа стадий и природы, образующихся в этих стадиях промежуточных веществ.

3.7.1. Скорость химической реакции

Скорость химической реакции – это число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единице объема. Почему же скорость определяется числом элементарных актов взаимодействия? Дело в том, что взаимодействие происходит только в случае столкновения молекул друг с другом. Правда, как мы увидим позже, далеко не каждое столкновение молекул приводит к реакции. Необходимы еще соответствующая ориентация электронных облаков взаимодействующих молекул, а также определенная энергия, которой молекулы должны обладать.

Для реакции $A + B = C$, скорость химической реакции характеризуется изменением концентрации реагирующих веществ (или продуктов реакции) за единицу времени:

$$V = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

C - изменение концентрации одного из реагирующих веществ;

t – изменение температуры.

Скорость химической реакции зависит от следующих факторов:

- концентрации реагирующих веществ;
- температуры реакции;

- природы реагирующих веществ;
- катализаторов;
- степени измельчения (твердые вещества);
- среды (для реакций, идущих в растворе);
- **интенсивности облучения и** т.д.

Самыми главными и общими для большинства химических реакций являются первые четыре фактора. Другие же факторы действуют на определённые типы реакций. Так, интенсивность облучения влияет на фотохимические реакции.

3.7.1.1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции

Скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ. В общем случае, чем больше концентрации реагирующих веществ, тем больше число столкновений молекул реагирующих веществ, и тем больше скорость химической реакции.

Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции выражает *закон действия масс* (ЗДМ): при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ в степени, равном стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции. Для реакции:



$$v_1 = K \cdot c^n(A) c^m(B) \quad \text{скорость прямой реакции}$$

$$v_2 = K \cdot c^k(C) c^c(D) \quad \text{скорость обратной реакции}$$

n, m, k, c – стехиометрические коэффициенты

$c(A)$ и $c(B)$ – молярная концентрация реагирующих веществ

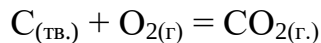
$c(C)$ и $c(D)$ – молярная концентрация продуктов реакции.

K – константа скорости реакции.

Величина K – (физический смысл) – численно равна скорости реакции, при концентрации реагирующих веществ равной единице. *Константа скорости* (K) зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализаторов, но не зависит от концентрации веществ.

В случае гетерогенных реакций в уравнение ЗДМ входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газообразной фазе или растворе. Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, обычно постоянная

величина и поэтому входит в k скорости. Например: для гетерогенной реакции



скорость реакции равна: $V = K \cdot c(O_2)$



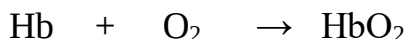
Ярким примером влияния концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции является реакция горения. Например, скорость горения какого-либо вещества в чистом кислороде намного больше чем в воздухе.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Кислородное голодание

При кислородном голодании используют кислородные подушки. При увеличении концентрации кислорода в капиллярах лёгких в условиях избытка кислорода последний соединяется с гемоглобином.



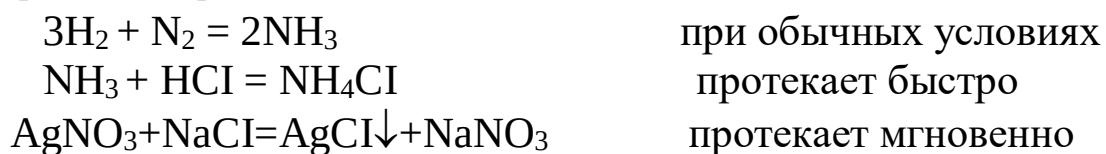
Гемоглобин Кислород Оксигемоглобин

Потоком крови эритроциты, содержащие молекулы гемоглобина со связанным кислородом, доставляются к органам и тканям, где кислорода мало; здесь необходимый для протекания окислительных процессов кислород освобождается от связи с гемоглобином.

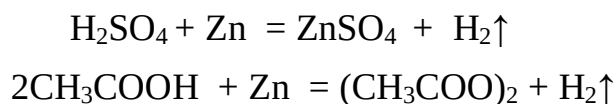
3.7.1.2. Влияние природы реагирующих веществ на скорость химической реакции

Чем выше химическое сродство реагирующих веществ, тем энергичнее и быстрее происходит реакция между ними. Например, водород с фтором реагирует даже при низкой температуре со взрывом, тогда как водород с кислородом взаимодействуют только при высокой температуре.

Важное значение имеет характер химических связей и строение молекул реагентов. Реакции протекают в направлении разрушения менее прочных связей и образования веществ с более прочными связями. Например, в реакции образования аммиака из азота и водорода $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ связи в молекулах H_2 и N_2 ковалентная неполярная, для разрыва связей требуются высокие энергии; следовательно, реакция между молекулами, связанными ковалентной неполярной связью при обычных условиях протекают очень медленно или практически не протекают. Для разрыва связей в сильнополярных молекулах (HCl , H_2O) требуется меньше энергии, и скорость реакции значительно выше. Реакции между ионами в растворах электролитов протекают практически мгновенно.



Сильные кислоты и основания вступают в реакции легче чем слабые кислоты и основания. Например, реакция между цинком и серной кислотой протекает быстро, обильно выделяется водород, между цинком и уксусной кислотой протекает медленно, слабо выделяется водород.



Гомогенные реакции протекают быстрее чем гетерогенные. Скорость гетерогенных реакций зависит от степени размельченности твердой фазы. Чем больше степень размельченности твердого вещества, тем больше поверхность соприкосновения последнего с жидкостью или газом, следовательно, тем больше скорость реакции. Например, скорость горения большого куска угля меньше, чем скорость горения измельченного угля.

При повышении температуры увеличивается число активных столкновений, следовательно, увеличивается скорость реакции. Например, при повышении температуры организма увеличивается сердцебиение, увеличиваются метаболические процессы. При понижении температуры скорость реакции уменьшается. Например, для предотвращения процесса гниения пищевых продуктов последние хранят в холодильнике. При повышении температуры скорость некоторых реакций значительно увеличивается. Например, реакция между водородом и кислородом

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ при обычной температуре почти не протекает. При температуре 400°C реакция продолжается 80 дней, при 500°C – 2 часа, при температуре 650°C протекает за доли секунды со взрывом.

Влияние температуры на скорость химических реакций описывается эмпирическим правилом Вант-Гоффа. *При повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции увеличивается примерно в 2-4 раза.*

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Здесь γ (греческая буква «гамма») — так называемый температурный коэффициент или коэффициент Вант-Гоффа, принимает значения от 2 до 4. и показывает, во сколько раз возрастает скорость данной химической реакции (и ее константа скорости) при повышении температуры на каждые 10 градусов. Для каждой конкретной реакции температурный коэффициент определяется опытным путем. Для многих биохимических процессов температурный коэффициент Вант-Гоффа имеет значения 1,5-3. Вследствие этого при некоторых заболеваниях при повышении температуры организма больного от $36,5^\circ\text{C}$ до $39,5^\circ\text{C}$ скорость биохимических процессов организма увеличивается в 1,13-1,39 раза.

Правило Вант-Гоффа используется для приближенной оценки изменения константы скорости реакции при повышении или понижении температуры. Более точное соотношение между константой скорости и температурой установил шведский химик Сванте Аррениус:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

k – постоянная скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; E_a – энергия активации. Так как, температура входит в показатель степени, скорость химической реакции очень чувствительна к изменению температуры. С ростом температуры число активных молекул возрастает, скорость химической реакции увеличивается.

Для того, чтобы совершить элементарный акт химического взаимодействия, реагирующие частицы должны столкнуться друг с другом. Однако, не каждое столкновение частиц приводит к их химическому



взаимодействию.

Химическое взаимодействие происходит в том случае, когда частицы приближаются на расстояние, при котором становится возможным перераспределение электронной плотности и возникновение новых химических связей. Следовательно, сталкивающиеся частицы должны обладать энергией, достаточной для преодоления сил отталкивания (энергетического барьера), возникающих между их электронными оболочками. Такие,

реакционноспособные частицы называют *активными*, а энергия, необходимая для преодоления энергетического барьера *энергией активации*. Следовательно *энергия активации* – это энергия, необходимая для превращения реагирующих веществ в состояние активированного комплекса или энергетический барьер, который отделяет активированный комплекс от вступающих в реакцию веществ. Именно для образования активированного комплекса необходима энергия активации. Он существует очень короткое время, неустойчивый активированный комплекс распадается с образованием продуктов реакции, при этом энергия выделяется. В случае очень большой энергии активации будет мало молекул, способных преодолеть энергетический барьер и скорость реакции будет незначительной.

Для многих реакций вычислены энергии активации и их значения приведены в справочнике.

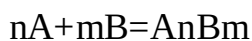
$2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$E = 88 \text{ kJ/mol}$
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$E = 182,84 \text{ kJ/mol}$
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	$E = 111,00 \text{ kJ/mol}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$E = 108,78 \text{ kJ/mol}$
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$	$E = 335 \text{ kJ/mol}$

Разность первоначального и конечного уровней энергии системы составляет *тепловой эффект реакции H*. Таким образом, энергия активации – это энергия, необходимая для превращения реагирующих веществ в состояние активированного комплекса.

3.7.2. Порядок реакции

Для выяснения механизма химических реакций необходимо экспериментально определить порядок реакции. *Порядок реакции* указывает зависимость скорости реакции от концентрации.

В общем виде для реакции:

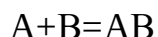


Скорость реакции равна

$$v = K \cdot c^n(A) \cdot c^m(B)$$

Сумма $(n+m)$ показывает *порядок реакции*.

Для реакции



$$v = Kc(A) \cdot c(B) \text{ или, если } c(A) = c(B) \quad v = K \cdot c^2(A)$$

Реакции нулевого порядка

Реакцией нулевого порядка называется реакция, скорость которой не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Для реакций нулевого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$v = k_0$$

Например, $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ $v = K$, где K – константа скорости реакции. Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ.

Гетерогенные реакции, протекающие на поверхности твердого вещества относятся к реакциям нулевого порядка. Скорость таких реакций очень мала.

Реакции первого порядка

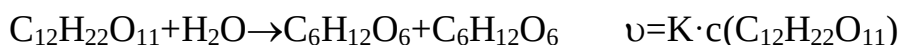
Реакцией первого порядка называется реакция, скорость которой зависит от концентрации одного компонента. Реакции первого порядка характеризуются кинетическим уравнением вида

$$v = k_1 \cdot C_A$$

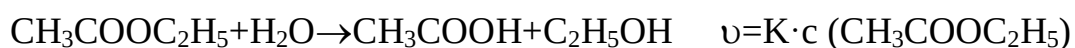
Например, в реакции $C_{(тв)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$ $v = K \cdot c(O_2)$

Уравнением первого порядка могут также описываться скорости элементарных мономолекулярных реакций (изомеризация, термическое разложение и др.), а также реакции с более сложным механизмом, например,

гидролиз сахарозы с образованием глюкозы и фруктозы. Эта реакция бимолекулярная, однако из-за наличия большого избытка воды скорость зависит только от концентрации сахарозы.



В реакции гидролиза сложного эфира концентрация воды изменяется очень незначительно, поэтому концентрация воды не учитывается



Скорость этой реакции зависит от концентрации сложного эфира.

Реакции второго порядка

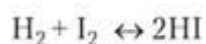
Реакцией второго порядка называется реакция, скорость которой зависит от концентрации двух компонентов. Для реакций второго порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$v = k_2 \cdot C_A^2$$

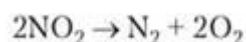
или

$$v = k_2 \cdot C_A \cdot C_B$$

Примером реакций второго порядка являются образование и разложение иодида водорода, т.е. прямая и обратная реакции в системе



а также разложение диоксида азота



Реакции третьего порядка

Реакцией третьего порядка называется реакция, скорость которой зависит от концентрации трех компонентов. Для реакций третьего порядка:

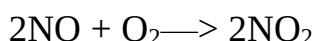
$$\nu = k_2 \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C$$

В простейшем случае, когда

$$C_A = C_B = C_C$$

$$\nu = k_3 \cdot C^3$$

По третьему порядку идет, например, реакция окисления оксида азота до диоксида:

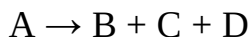


3.7.3. Молекулярность реакции

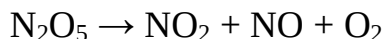
Реакции классифицируют по числу молекул, которые участвуют в одном элементарном химическом акте. В связи с этим различают мономолекулярные, биомолекулярные, тримолекулярные реакции.

Мономолекулярными называются реакции, в которых происходит превращение одной молекулы:

В общем виде эта реакция выглядит так:

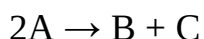


Примером мономолекулярных реакций являются реакции разложения:

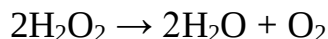
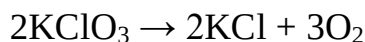


Биомолекулярными называются реакции, в которых элементарный акт осуществляется при столкновении двух молекул:

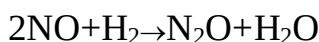
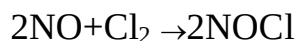
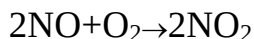
В общем виде эта реакция выглядит так:



Примером мономолекулярных реакций являются следующие реакции:



В *тримолекулярных реакциях* элементарный акт осуществляется при столкновении трех молекул:



Трехмолекулярных реакций немного, так как вероятность одновременного столкновения трех молекул очень мала. Поэтому эти реакции протекают очень медленно.

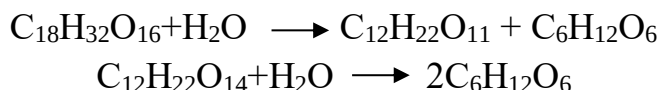
Для простых, гомогенных реакций, протекающих в одну ступень, порядок и молекулярность реакции соответствует друг другу, т.е. мономолекулярная реакция соответствует реакции первого порядка, бимолекулярная – реакции второго порядка.

Для сложных реакций порядок и молекулярность реакций не соответствует друг другу.

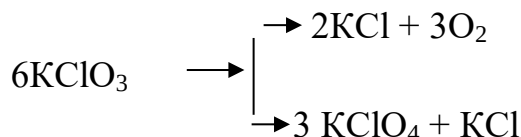
3.7.4. Сложные реакции

Сложные реакции - это последовательные, параллельные, сопряженные, обратимые и цепные реакции.

Последовательными называются реакции, которые протекают через ряд последовательных стадий:

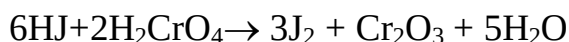


Параллельными называются реакции, при которых одни и те же исходные вещества одновременно реагируют, образуя разные продукты по нескольким направлениям:

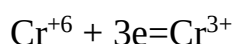
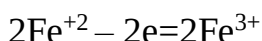
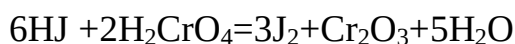
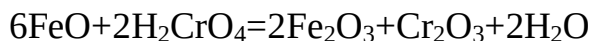


Сопряженными называются две реакции, одна из которых, будучи самопроизвольной, вызывает (индуцирует) протекание в этой же системе второй химической реакции, не осуществляемой в отсутствие первой.

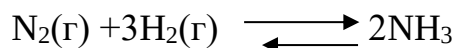
Например:



Однако, если в систему ввести FeO, наряду с окислением H₂CrO₄ окислится и HJ.



Обратимыми называются реакции, которые протекают как в прямом, так и в обратном направлениях:



В химических реакциях число активных молекул можно увеличить не только нагреванием, но также квантом или колебательной энергией (световой, рентгеновской, радиоактивной, ультразвуковой и т. д.).

Реакции, протекающие под действием света, называются *фотохимическими*. К фотохимическим процессам относится большое число различных реакций, протекающих в организме человека.

В коже человека под действием ультрафиолетовых лучей солнечного света синтезируется витамин Д, обладающий антирахитичной активностью.

Наиболее важный фотохимический процесс, протекающий в зеленых частях растений – фотосинтез.

Фотосинтез – это источник пополнения запасов атмосферного кислорода в организме растений, которые служат питательным веществом для животных и человека.

Сущность фотохимического действия света заключается в возбуждении молекул или атомов реагирующих веществ под действием фотонов.

Скорость фотохимических реакций зависит от концентрации превращаемых веществ и температуры и пропорциональна количеству поглощенной энергии излучения.

Фотохимические реакции являются стимуляторами биохимических реакций, что используется для профилактики и лечения некоторых заболеваний в виде солнечных ванн.

Фотохимические реакции в зависимости от частот излучений могут отрицательно влиять на организм. Например, лучи, выделяющиеся при радиоактивном распаде изотопа наряду с положительным влиянием на процесс разложения злокачественных опухолей также отрицательно действуют на биохимические реакции, в результате которых возникает лучевая болезнь. Наиболее наглядным показателем последнего является уменьшение числа лейкоцитов в крови.

Реакции, при которых осуществляется цепь последовательно повторяющихся реакций, каждая из которых приводит к образованию активной частицы, называются *цепными реакциями*. Цепные реакции широко распространены и имеют важное значение. К цепным реакциям относится большинство фотохимических реакций: процессы горения и окисления, крекинг, полимеризация. Современная теория цепных реакций разработана И.И.Сеченовым.

Во всей цепной реакции различают три стадии:

1. *Зарождение цепи.*
2. *Развитие цепи.*
3. *Обрыв цепи.*

Примером цепной реакции является синтез бромоводорода под действием света из молекулярного водорода и брома.

При облучении на короткое время газовой смеси водорода и брома образуется бромоводород. Этот процесс происходит в три стадии.

Первая стадия – зарождение цепи. Под воздействием света в реакционной системе появляются активные частицы: $\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}\cdot + \text{Br}\cdot$

Вторая стадия – развитие цепи. Образующиеся атомы брома реагируют с молекулами водорода с выделением радикала (атома) водорода, который в свою очередь взаимодействует с одной из молекул брома. Третья стадия – обрыв цепей, рекомбинация радикалов (атомов) – приводит к исчезновению активных частиц, т.е. к прекращению цепного процесса. $\text{Br}\cdot + \text{Br}\cdot \rightarrow \text{Br}_2$

$\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}\cdot + \text{Br}\cdot$ Первая стадия – зарождение цепи

$\text{Br}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}\cdot$ Вторая стадия – развитие цепи

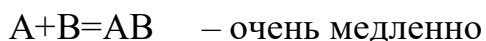
$\text{H}\cdot + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}\cdot$

$\text{Br}\cdot + \text{Br}\cdot \rightarrow \text{Br}_2$ Третья стадия – обрыв цепей

3.7.5. Катализ. Ферментативный катализ

Скорость химической реакции увеличивается в присутствии катализаторов. *Реакции, протекающие с участием катализаторов, называются каталитическими.* Явление изменения скорости реакции под действием катализаторов называют *катализом*. Вещества, не расходующиеся в результате протекания реакции, но влияющие на ее скорость называются *катализаторами*. В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он снижает энергию активации реакции.

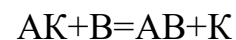
Механизм действия катализаторов заключается в том, что он реагирует с одним из исходных веществ с образованием промежуточного продукта, весьма реакционноспособного. При этом энергия активации уменьшается по сравнению с основной:



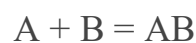


Скорость реакции мала, так как, энергия активации велика. В присутствии катализатора (К), который легко вступает во взаимодействие с А, образуется соединение АК(активный комплекс):
 $A + K = AK$ К – катализатор
 Далее соединение АК вступает в реакции с другим исходным веществом и образует продукт

реакции, а катализатор остается без изменения.



Суммируя два уравнения, получаем:



В тех случаях, когда промежуточное соединение катализатора с одним из исходных веществ (т.е. АК) взаимодействует со вторым исходным веществом – с более высокой энергией активации, наблюдается уменьшение скорости протекания реакции. В таких случаях катализ и катализатор называются *отрицательными*. Если отрицательный катализатор содержится в самой системе, он называется *ингибитором*. В присутствии катализатора для начала реакции требуется меньше энергии.

Катализаторами могут быть разнообразные неорганические и органические вещества. Их масса в реакции мала, и как правило, остается неизменной к концу реакции. Катализаторы не только ускоряют химическую реакцию, которая в их отсутствии протекает весьма медленно, но могут вызвать реакции, без них заметно не проходящие. Характерное их свойство заключается в том, что

- катализаторы не потребляются в ходе реакции и поэтому не включаются в суммарное уравнение процесса;
- катализаторы не влияют на химическое равновесие.

Каталитические реакции очень разнообразны. В зависимости от агрегатного состояния катализатора различают *гомогенный* и *гетерогенный катализ*. В случае *гомогенного катализа*, катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу (газ или раствор), в случае *гетерогенного катализа*, катализатор находится в другой фазе, например, твердой, т.е. имеется поверхность раздела фаз. В гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности твердого катализатора, в гомогенном катализе принимает участие вся масса катализатора поэтому увеличение скорости реакции прямо пропорционально его концентрации. Пример гомогенного катализа: реакция окисления СО в присутствии паров H_2O , а так же действие разнообразных

ферментов в биологических процессах. Гетерогенный катализ имеет широкое применение в промышленности – синтез NH_3 (катализатор – Fe), производство H_2SO_4 , HNO_3).

Катализаторы могут увеличивать скорость одной реакции, нескольких реакций, специфически действовать на определенный процесс, определяя выход продуктов реакции. Например, этиловый спирт при нагревании может разлагаться двумя путями в зависимости от применяемого катализатора.

Таким образом можно добиться получения необходимого продукта.

Химические реакции в биосистемах осуществляются при помощи биологических катализаторов - *ферментов*. Биокатализаторы отличаются высокой специфичностью и направленностью действий. Они являются белками, многие из них содержат ионы металлов. Так, например, ферменты *гидролазы* содержат цинк, кальций, магний, марганец; *оксидазы* – железо, медь, молибден, кобальт. У металлоферментов активность зависит от наличия иона металла и при его удалении или замене на другой металл каталитическая активность фермента исчезает. Например, при удалении иона цинка фермент карбоангидраза теряет свою активность.. Если в систему ввести необходимое количество ионов цинка, например, в виде соли, активность фермента восстанавливается. Таким образом, ион металла необходим для проявления каталитической активности фермента.

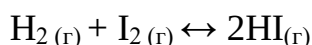
Снижение активности ферментов вследствие изменения структуры белков приводит к болезням, которые называются *ферментопатиями* или *энзимопатиями*. Все эти болезни являются наследственными. Например, альбинизм возникает в результате снижения активности фермента тирозиназы, катализирующей превращение тирозина клеток в меланин.

Ферменты высокоспецифичные и обладают высоким каталитическим эффектом. В каталитическом акте участвует только определенная их часть – активный центр ферментов. Это часть белковой молекулы, образованная несколькими аминокислотными остатками, содержащими – и другие группы. Активный центр непосредственно взаимодействует с субстратом, образуя фермент-субстратный комплекс, который взаимодействуя с другим реагентом, образует именно продукт реакции.

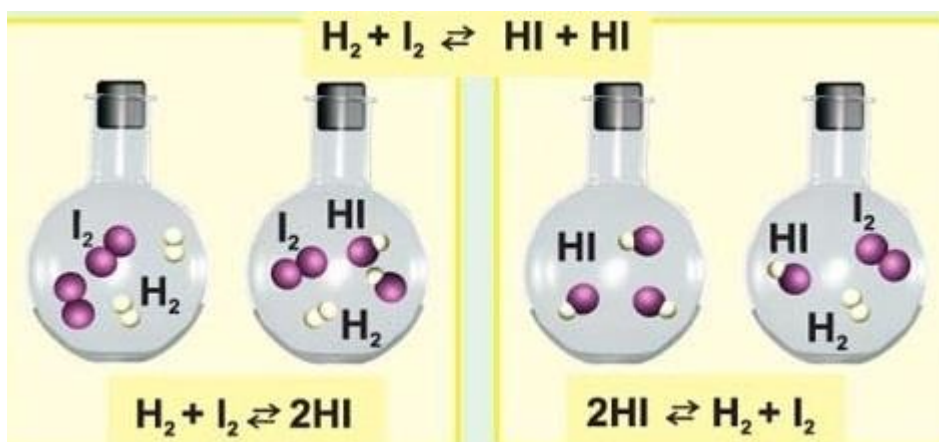
3.7.6.Химическое равновесие

Большинство химических реакций обратимы, т.е. протекают одновременно в противоположных направлениях, необратимые реакции протекают до конца. В тех случаях, когда прямая и обратная реакции идут с

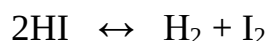
одинаковой скоростью, наступает *химическое равновесие*. Например, обратимая гомогенная реакция:



(стрелки в двух направлениях означают обратимость).



Если H_2 и I_2 – исходные вещества, то в начальный момент скорость прямой реакции определяется их начальными концентрациями, а скорость обратной реакции равна нулю. По мере израсходования H_2 и I_2 и образования HI скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной реакции

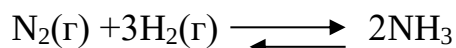


возрастает. Спустя некоторое время обе скорости уравниваются, и в системе устанавливается химическое равновесие, т.е. число образующихся и расходуемых молекул HI в единицу времени становится одинаковым.



Химическое равновесие называют динамическим равновесием, это означает, что при равновесии протекают и прямая и обратная реакции, но их скорости одинаковы.

Количественной характеристикой химического равновесия является константа химического равновесия. Выведем ее для реакции синтеза аммиака.



$$v_1 = K_1 \cdot C(\text{N}_2) \cdot C^3(\text{H}_2)$$

$$v_2 = K_2 \cdot C^2(\text{NH}_3)$$

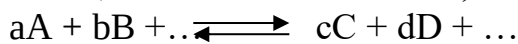
Так как, при химическом равновесии скорости прямой и обратной реакций равны $v_1 = v_2$, то $K_1 \cdot C(\text{N}_2) \cdot C^3(\text{H}_2) = K_2 \cdot C^2(\text{NH}_3)$

Поскольку k_1 и k_2 при данной температуре постоянны, то их отношение будет постоянным. Обозначая его через K_p получим:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{C^2(\text{NH}_3)}{C(\text{N}_2) \cdot C^3(\text{H}_2)}; \quad \frac{K_1}{K_2} = K_p$$

K_p — называется *константой химического равновесия*, а приведенное уравнение *законом действующих масс (Гульдберга - Ваале)*. Концентрации веществ, входящих в выражение константы равновесия, называются *равновесными концентрациями*.

Константа равновесия - постоянная величина при данной температуре, выражающая соотношение между равновесными концентрациями продуктов реакции и исходных веществ. Чем больше она, тем выше выход продуктов реакции:



$$K_p = \frac{C^c(\text{C}) \cdot C^d(\text{D}) \cdot \dots}{C^a(\text{A}) \cdot C^b(\text{B}) \cdot \dots}$$

В выражение K_p не входят концентрации твердых веществ. При изменении условий протекания реакции химическое равновесие нарушается. В результате преимущественного протекания реакции в одном из возможных направлений устанавливается состояние нового химического равновесия, отличающееся от исходного. Процесс перехода от одного равновесного состояния к новому называется *смещением химического равновесия*.

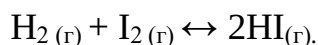
3.7.7. Принцип Ле-Шателье

Состояние химического равновесия сохраняется при данных неизменных условиях любое время. При изменении условий состояние равновесия нарушается. Нарушение равновесия может происходить вследствие изменения концентрации какого-либо из веществ, или температуры, давления. Спустя некоторое время система снова приходит в состояние равновесия, но условия — иные. Смещение равновесия в зависимости от изменения условий в общем виде определяется *принципом Ле-Шателье* (или *принципом подвижного равновесия*). «Если на систему, находящуюся в

равновесии, оказать какое-либо воздействие в результате протекающих в ней процессов равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшается».

Влияние концентрации на состояние равновесия

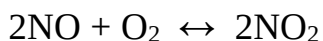
Рассмотрим влияние концентрации на примере реакции взаимодействия водорода с йодом:



Система находится в состоянии равновесия, т.е., $V_1 = V_2$. Введем в систему дополнительно некоторое количество H_2 . Согласно закону действующих масс, скорость протекания реакции V_1 при увеличении концентрации H_2 увеличится. В результате этого, в прямом направлении реакция будет протекать быстрее, чем в обратном. Следовательно, концентрация I_2 и концентрация H_2 будут уменьшаться, Концентрация HI – увеличится, скорость обратной реакции возрастет. Через некоторое время установится новое равновесие, но при этом концентрация HI будет выше, чем она была до введения H_2 , а концентрация I_2 – ниже. Процесс изменения концентраций вызванный нарушением равновесия, называется *смещением, или сдвигом равновесия*. При увеличении концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества, при уменьшении концентрации какого-либо из веществ, равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

Влияние давления на состояние равновесия

Влияние давления (путем уменьшения или увеличения объема). Когда в системе участвуют газы, равновесие может нарушаться при изменении объема системы. Например, рассмотрим влияние давления на реакцию:



Уменьшим объем системы, например, в два раза. Равновесие нарушится, следовательно в первый момент парциальное давление и концентрации всех газов возрастут вдвое. В результате равновесие сместится вправо, количество NO_2 возрастет. При увеличении давления путем сжатия системы равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газов, т.е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие сдвигается в сторону возрастания числа молекул, т.е. в сторону увеличения давления. Если реакция протекает без изменения числа молекул газа, то равновесие не

нарушается при изменении давления. Например: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ (давление не влияет на состояние равновесия).

Влияние температуры на состояние равновесия

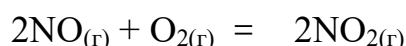
Равновесие большинства химических реакций сдвигается при изменении температуры. При повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической, а при понижении в направлении экзотермической реакции (т.е. если реакция протекает с выделением тепла, то равновесие смещается в сторону реакции, протекающей с поглощением тепла). Таким образом, зная условия смещения равновесия, можно выбрать наиболее благоприятные условия проведения химического процесса.

Ситуационные задачи

1. При нагревании смеси газообразных водорода и йода до 420°C установились следующие равновесные концентрации реагентов:

$c(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c(\text{I}_2) = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c(\text{HI}) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Каково значение констант равновесия K_c и K_p при этих условиях?

2. Диоксид азота - бурый газ с характерным запахом, для человека ядовит. Является важным продуктом при получении азотной кислоты, поэтому при работе с ним приходится учитывать его отравляющее действие. Получается по реакции:



Найдите значение константы химического равновесия, если первоначально была приготовлена смесь, содержащая 4 моля оксида азота и 2 моля кислорода, а к моменту наступления равновесия осталось 20% первоначального количества азота.

Тестовые вопросы

1. Положительный катализ направляет реакцию по пути:
- А. с низким активационным барьером
 - Б. с высоким активационным барьером
 - В. не влияет

2. Во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры с 10°C до 30°C при $\gamma=4$?
А. 5 Б. 16 В. 64 Г. 8
3. В какую сторону сместится равновесие следующей реакции при увеличении давления в два раза $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$?
А. вправо Б. влево В. давление не оказывает влияние
Г. равновесие не сместится.
4. Во сколько раз увеличивается скорость гомогенной химической реакции при повышении температуры на 20°C ? ($\gamma=4$)
А. в 24 раза Б. в 4 раза В. в 8 раз Г. в 16 раз
5. Как называются вещества, добавление которых активизирует катализаторы?
А. реагенты Б. промоторы В. каталитические яды
Г. ферменты
6. Во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры от 15°C до 35°C если температурный коэффициент равен 3?
А. 5 Б. 16 В. 12 Г. 9
7. Как называется катализатор, замедляющий химическое превращение?
А. аутокатализатор Б. положительный катализатор
В. ингибитор Г. гетерогенный катализатор
8. При каких pH фермент пепсин проявляет наибольшую активность?
А. pH = 1-2,2 Б. pH = 2,2-3 В. pH = 1-3,5 Г. pH = 10,0-10,2
9. Какие реакции протекают быстрее?
А. в гомосистемах Б. в гетеросистемах
В. одностадийные Г. многостадийные
10. В какую сторону и во сколько раз изменяется скорость химических реакций при увеличении давления системы в 3 раза в следующей реакции: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$
А. влево в 8 раз Б. вправо в 81 раз
В. влево в 81 раза Г. влево в 4 раза
-
-

Глава 3.8.

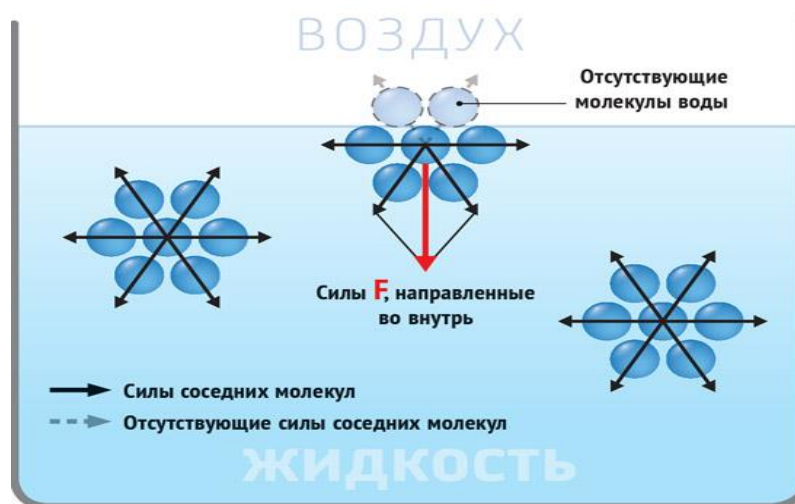
Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография

К поверхностным явлениям относятся процессы, происходящие на границе раздела фаз, в межфазном поверхностном слое и возникающие в

результате взаимодействия соприкасающихся фаз. Поверхностные явления имеют большое значение в биологии и медицине, прежде всего на клеточном и молекулярном уровнях организации живых систем. Поверхностные явления проявляются сильнее всего в телах с высокоразвитой поверхностью, которая придает им новые важные свойства. В качестве дисперсных систем можно назвать тела растительного и животного мира, почву, кожу, ткани, продукты питания и др., так как все биопроцессы происходят на поверхности раздела фаз – ферментативные реакции, синтез белка и др. Изучение поверхностных явлений является важным для врача и биолога, так как каждая живая система состоит из большого количества поверхностей раздела: стенок сосудов, поверхности клеток, клеточных ядер и вакуолей, коллоидных частиц и протоплазмы и, наконец, поверхности раздела между организмом и средой.

3.8.1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

Причиной возникновения поверхностных явлений является стремление системы к уравниванию межмолекулярных сил воздействия, действующих на частицы, расположенные на поверхности и во внутренних слоях вещества.



Частицы, расположенные на поверхности отличаются от частиц внутренних слоёв своей ориентацией, величиной энергии, плотностью, вязкостью и другими свойствами. В результате нескомпенсированности сил межмолекулярного притяжения, у молекул, находящихся на поверхности накапливается избыточная энергия, которая и называется *поверхностной энергией*. Любая система стремится к стабильности, что сопровождается уменьшением энергии. Поверхностные явления и являются такими процессами, где происходит уменьшение поверхностной энергии.

Численно поверхностная энергия равна сумме потенциальной энергии молекул, находящихся на поверхности. Поэтому, чем больше поверхность, тем больше величина поверхностной энергии, что выражается формулой:

$$A = \sigma \cdot S \quad (\text{Дж})$$

Где A – поверхностная энергия;

σ – коэффициент поверхностного натяжения

S – величина поверхности

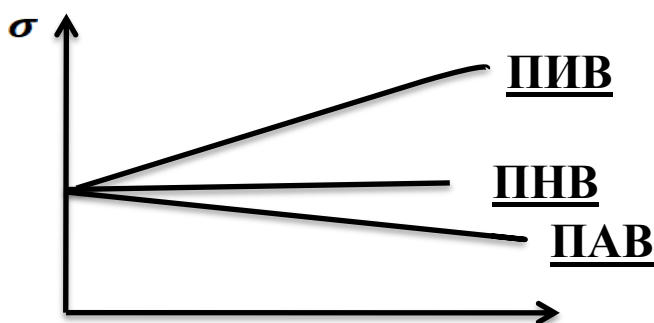
Поверхностное натяжение – это явление вызванное притяжением молекул поверхностного слоя к молекулам внутреннего слоя. Или, это сила, действующая на поверхности по касательной к ней и стремящаяся сократить площадь до минимума. Коэффициент поверхностного натяжения равен работе, затраченной на образование единицы поверхности:

$$\sigma = \frac{A}{S} \text{ дЖ/м}^2$$

Например для воды при 298К $\sigma_{\text{воды}} = 71,96 \text{ дЖ/м}^2$; $1 \text{ дЖ/м}^2 = 1 \text{ Н/м}$. Наличие высокого поверхностного натяжения уводит молекулы, лежащие на поверхности вглубь, тем самым уменьшая поверхность.

По влиянию на поверхностное натяжение, вещества делятся на:

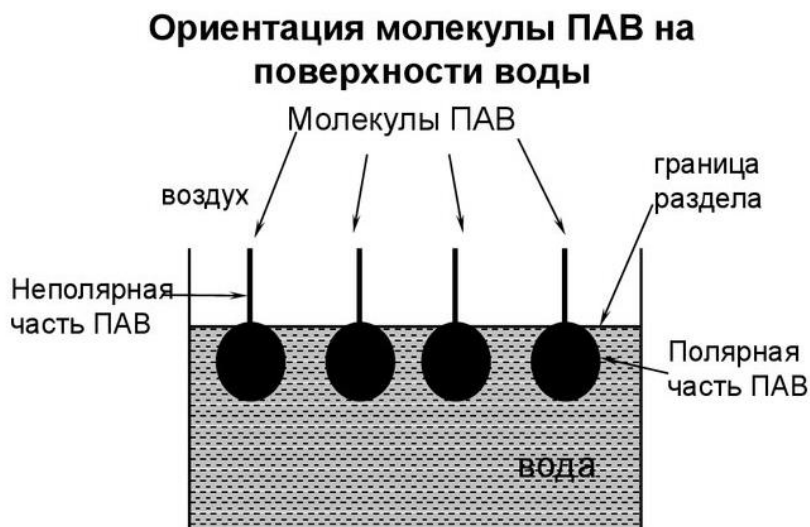
- 1) Поверхностно-активные – снижающие поверхностное натяжение жидкости
- 2) Поверхностно-неактивные – не влияющие на поверхностное натяжение жидкости
- 3) Поверхностно-инактивные вещества – повышающие поверхностное натяжение жидкости



Поверхностно-активные вещества ПАВ – чаще всего это органические вещества дифильного строения, то есть их молекулы содержат полярную (гидрофильную или лиофильную) и неполярную (гидрофобную или лиофобную) части. Неполярные части обычно имеют чисто углеводородную структуру (их называют неполярными «хвостами»). Полярные части содержат

атомы с высокой электроотрицательностью ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ и т.д.), их называют полярными «головками».

Молекулы ПАВ самопроизвольно ориентируются на поверхности раздела фаз.



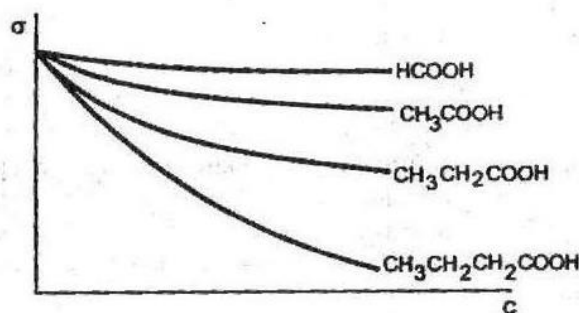
Большинство ПАВ растворяются в растворителях с образованием так называемых мицелл. Их образованием объясняется структура клеточных мембран. Многие биоактивные соединения являются поверхностно-активными веществами (жиры, фосфолипиды, желчные кислоты).

Количественной мерой способности ПАВ понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз служит *поверхностная активность* g :

$$g = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \text{ Дж} \cdot \text{м/моль}$$

g — понижение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации ПАВ на одну единицу. Поверхностная активность зависит от химической структуры веществ — от природы полярной и строения неполярной частей молекулы.

Данная зависимость определяется *правилом Дюкло-Траубе*: в рядах предельных жирных кислот и спиртов при удлинении цепи на одну группу CH_2 -группу поверхностная активность гомолога в водном растворе увеличивается в 3-3,5 раза.



$$g(\text{HCOOH}) < g(\text{CH}_3\text{COOH})$$

Поверхностно-инактивными веществами ПИВ являются неорганические вещества (электролиты). Ионы хорошо гидратируются (взаимодействуют с молекулами воды) поэтому они интенсивно втягиваются в глубину раствора и усиливают полярные свойства системы. В результате этого возрастает разница в полярностях и значение поверхностного натяжения увеличивается.

Есть случаи, когда вещества распределяются равномерно между поверхностным слоем и объемом раствора, т.е. не влияют на поверхностное натяжение растворителя. Эти вещества имеют поверхностное натяжение по величине близкое к поверхностному натяжению растворителя. Например, при растворении сахаров в воде, ее поверхностное натяжение почти не изменяется.

Согласно второму закону термодинамики, всякая свободная энергия стремится к минимуму. Этим стремлением к уменьшению свободной поверхностной энергии объясняется существование поверхностных явлений, к числу которых относятся процессы сорбции, адгезии, смачивания, изменение поверхностного натяжения.

3.8.2. Процессы сорбции

Среди поверхностных явлений наиболее значимое место отводится процессам сорбции. *Сорбция* (от лат. sorbeo — поглощаю) — поглощение твёрдым телом либо жидкостью различных веществ из окружающей среды. Поглощаемое вещество, называют сорбатом (сорбтивом), поглощающее твёрдое тело или жидкость — сорбентом. В зависимости от механизма поглощения одних сред другими, явление сорбции подразделяют на адсорбцию, абсорбцию, хемосорбцию и капиллярную конденсацию.

Чем больше развита поверхность вещества, тем интенсивнее протекают процессы, связанные с поверхностными явлениями и, в первую очередь, адсорбция.

Адсорбция (от латинского *ad* – на, при и *sorbeo* – поглощаю) – это самопроизвольный изотермический процесс сгущения массы растворенного вещества в поверхностном слое, вызванный избытком свободной энергии и сопровождающийся уменьшением поверхностного натяжения. Адсорбция в широком смысле означает всякое самопроизвольное изменение концентрации вещества в поверхностном слое, отнесённое к единице поверхности. Адсорбция представляет собой обратимый процесс. Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией*. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а поглощаемое вещество – *адсорбатом* (адсорбтивом). Адсорбция зависит от химической и физической природы адсорбента и адсорбтива.

Адсорбционное равновесие является динамическим, и его положение зависит как от концентрации поглощаемого вещества в соприкасающейся с адсорбентом среде, так и от температуры. Увеличение концентрации адсорбтива усиливает адсорбцию, а повышение температуры вызывает десорбцию, так как процесс адсорбции является экзотермическим. Адсорбционное равновесие обычно устанавливается очень быстро. Если же процесс адсорбции связан с другими поверхностными явлениями (например абсорбцией или хемосорбцией), то установление равновесия заметно замедляется.

Когда молекулы газообразного или парообразного вещества диффундируют в толщу адсорбента, образуя с ним однородную массу, то этот процесс поглощения адсорбтива называется *абсорбцией*. Процесс растворения любого газа в жидкости является примером абсорбции. Следовательно, абсорбция – явление объемное, а адсорбция – чисто поверхностное.

В некоторых случаях, когда поглощаемое вещество химически взаимодействует с адсорбентом, такой процесс в отличие от физической адсорбции называется *хемосорбцией*. Хемосорбция может протекать и в поверхностном слое, и в толще всего адсорбента. Отличительные черты хемосорбции – необратимость, высокие тепловые эффекты (сотни кДж/моль), активированный характер.

Адсорбция может происходить на любой поверхности раздела фаз: жидкость – газ, жидкость – жидкость (это адсорбция на подвижной поверхности), твердое тело – газ, твердое тело – жидкость (это адсорбция на неподвижной поверхности).

Адсорбция обозначается греческой буквой Γ (*гамма*). Величина адсорбции Γ (количество адсорбированного вещества) определяется обычно избытком вещества на границе раздела фаз, отнесенная к единице площади поверхности, и выражается в моль/см² или кмоль/м². Когда поверхность адсорбента неизвестна, то количество адсорбированного вещества относят к единице массы адсорбента и выражают в моль/г. При растворении какого-либо вещества в жидкости ее поверхностное натяжение изменяется. Адсорбция сопровождает процесс растворения и влияет на распределение частичек растворенного вещества между поверхностным слоем растворителя и внутренним его объемом. Вещества, понижающие поверхностное натяжение, адсорбируются поверхностным слоем, т. е. концентрируются в нем в большей концентрации, чем в остальном объеме раствора, и тем самым еще сильнее снижают поверхностное натяжение. Вещества же, повышающие поверхностное натяжение, наоборот, находятся в поверхностном слое в меньшей концентрации, чем в объеме раствора.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Поверхностные явления в биообъектах

В биологии и медицине адсорбция – это концентрирование, вследствие поверхностной активности, биологически активных веществ на границах раздела клеток и внутриклеточных поверхностях. *Адсорбция* обуславливает возможность интенсивного течения процессов ферментативного катализа, обмена веществ, или, например, фармакологическое действие многих лекарств. Большинство реакций в живом организме совершаются при непосредственном участии ферментов-катализаторов. Первые стадии действия любого фермента сводятся к адсорбции субстрата на поверхности ферментного комплекса, и только после этого фермент начинает свое специфическое каталитическое действие. В то же время высокая адсорбируемость некоторых ферментов может привести к мгновенной смерти человека. Например, цианистые соединения, адсорбируясь на активных центрах железосодержащих ферментов, вызывают их блокаду. Смачивание, адгезия, адсорбция изменяют биосовместимость крови с полимерными материалами, применяемыми для протезирования кровеносных сосудов. Адсорбция белков и липидов – важнейшая стадия в функционировании клеточных мембран.

Человечество с древних времён умело правильно и эффективно использовать химические процессы в повседневной жизни. Примером тому служит использование угля для облицовки внутренней поверхности колодцев на территории Средней Азии. Связано это было с тем, что уголь относится к пористым адсорбентам и хорошо поглощает различные токсичные вещества на своей поверхности и тем самым сохраняет воду от токсичных веществ и пыли.

465

Активные центры физической (а), химической (в) адсорбции

Основные отличия физической и химической адсорбции заключаются в следующем:

- 1) Физическая адсорбция обратима, а химическая – необратима;
- 2) Химическая адсорбция локализована, т.е. молекулы адсорбтива не могут перемещаться по поверхности адсорбента.
- 3) С увеличением температуры величина физической адсорбции уменьшается, а химической – увеличивается.

Адсорбция газов на твёрдой поверхности зависит от:

- 1) Природы поверхности: неполярные (гидрофобные) сажа, активированный уголь, тальк; – полярные (гидрофильные) – силикагель, алюмогель, глины, цеолиты.
- 2) Площади поверхности: адсорбент тем эффективнее, чем больше степень дисперсности и пористость.
- 3) Природы поглощаемого газа или пара: лучше адсорбируются те компоненты, которые легче сжижаются.
- 4) Сродства: полярные вещества лучше адсорбируются на полярных адсорбентах.
- 5) Температуры: с повышением температуры адсорбция уменьшается.

Молекулярная адсорбция на границе твёрдое тело - раствор

Адсорбция на границе твёрдое тело – раствор отличается от адсорбции газов на твёрдой поверхности конкуренцией между растворителем и растворённым веществом за адсорбционные центры и зависит от:

- 1) Природы адсорбента: полярные адсорбенты поглощают полярные вещества.
- 2) Природы растворителя: чем хуже растворитель смачивает поверхность и чем хуже растворяет вещество, тем лучше адсорбция растворённого вещества.
- 3) Температуры. При повышении температуры адсорбция вещества из растворов уменьшается.
- 4) Концентрации раствора: зависимость адсорбции от концентрации носит предельный характер и описывается уравнением и изотермой адсорбции Ленгмюра.

Для оценки зависимости адсорбции от концентрации вещества принято пользоваться не абсолютным количеством адсорбированного вещества, а величиной удельной адсорбции – количеством адсорбированного вещества, приходящимся на единицу площади и массы адсорбента:

$$\Gamma = \frac{X}{S} \text{ моль/см}^2 \quad \text{или} \quad \Gamma = \frac{X}{m} \text{ моль/г}$$

Остановимся подробнее на зависимости адсорбции от концентрации раствора, которая описывается уравнением и изотермой адсорбции Ленгмюра. Уравнение Ленгмюра – это уравнение монослойной адсорбции на однородной поверхности в отсутствие сил притяжения между молекулами адсорбтива. По теории Ленгмюра зависимость адсорбции от концентрации адсорбтива носит предельный характер. Происходит адсорбционное насыщение поверхности адсорбента по мере увеличения концентрации распределяемого вещества. Это положение уточняется следующими утверждениями.

- 1) Адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбента – образуется мономолекулярный слой.
- 2) Адсорбционные центры энергетически эквивалентны – поверхность адсорбента эквипотенциальна.
- 3) Адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом..

Наиболее широко известная форма уравнения Ленгмюра имеет вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bC}{1 + bC}$$

Где: Γ – величина адсорбции

Γ_{∞} - максимальная адсорбция

C – концентрация вещества

В области малых концентраций, или при малых давлениях для газообразного адсорбтива $bC \ll 1$. Тогда можно пренебречь величиной bC , и формула приобретает вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot bC$$

В области больших концентраций когда $bC \gg 1$ единицей в знаменателе можно пренебречь, тогда уравнение приобретает вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty}$$

т.е. величина адсорбции стремится к пределу, при котором она уже практически не зависит от концентрации. Для наглядности рассмотрим зависимость адсорбции от концентрации вещества в виде изотермы адсорбции. Для анализа изотермы адсорбции по уравнению Ленгмюра

воспроизведем типичную изотерму адсорбции по мономолекулярному механизму:



Изотерма мономолекулярной адсорбции

. По закону Генри величина адсорбции с ростом концентрации на участке АВ увеличивается линейно; при больших концентрациях или давлениях, адсорбция стремится к предельному значению. Это соотношение на участке СД отвечает состоянию насыщения поверхности адсорбента молекулами адсорбата, когда вся поверхность адсорбента покрывается мономолекулярным слоем адсорбтива; в области средних концентраций на участке ВС уравнение Ленгмюра применимо в полной форме.

Зависимость между количеством газа, адсорбированного на твёрдой поверхности и давлением газа также выражается уравнением Фрейндлиха и описывается изотермой адсорбции Фрейндлиха. Оно также применимо для анализа адсорбции растворённого вещества из жидкости, адсорбированного на поверхности твёрдого тела:

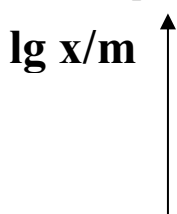
$$\frac{X}{m} = K \cdot C^{1/n} \quad \text{или} \quad \frac{X}{m} = K \cdot P^{1/n}$$

Где $\frac{X}{m}$ величина удельной адсорбции; Р – давление газа, С – концентрация растворённого вещества в растворе, подвергаемого адсорбции, К и n константы для данного адсорбента и адсорбтива при данной температуре.

Логарифмированный вид данного уравнения носит название уравнение прямой Фрейндлиха

$$\lg \frac{X}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$$

и представляет собой прямолинейную зависимость, выражаемой изотермой адсорбции Фрейндлиха:



$$) \operatorname{tg} \alpha = 1/n$$

Однако изотерма адсорбции Фрейндлиха не работает при более высоких концентрациях и давлении. Она не учитывает тот факт, что при больших концентрациях вещества адсорбция носит предельный характер.

3.8.4. Адсорбция на подвижной поверхности раздела (жидкость-газ; жидкость-жидкость)

Основным фактором, характеризующим адсорбцию на поверхности раздела между двумя несмешивающимися жидкими фазами является величина поверхностного натяжения σ , которая зависит от адсорбции отдельных компонентов на границе раздела.

Количественное соотношение между концентрацией растворенного вещества в растворе C , адсорбцией Γ (избыток вещества в поверхностном слое) и поверхностным натяжением на границе раствор – газ в 1878 году вывел Дж.У. Гиббс. Он предложил уравнение, названное его именем:

$$\Gamma = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \cdot \frac{C}{RT}$$

где C – концентрация вещества в моль/л; T – абсолютная температура, К; R – газовая постоянная, равная 8,3146 Дж/К⁻¹моль⁻¹; $(-\frac{d\sigma}{dC})$ – поверхностная активность, показывающая изменение поверхностного натяжения раствора с концентрацией, Дж/м².

Знак и величина адсорбции растворенного вещества на поверхности разбавленного раствора определяются производной $(-\frac{d\sigma}{dC})$. Адсорбция

положительна ($\Gamma > 0$) при $(-\frac{d\sigma}{dC}) < 0$, т.е. с повышением концентрации растворенного вещества поверхностное натяжение убывает. Это справедливо для веществ менее полярных, чем растворитель, и понижающих поверхностное натяжение. В разбавленных растворах ПАВ концентрация в поверхностном слое может увеличиваться на порядок и более в результате адсорбции, особенно для таких биологически-активных веществ как белки. Это имеет большое значение, т.к. в соответствии с законами кинетики можно во много раз увеличить скорость ферментативных процессов, идущих на границах раздела фаз. При добавлении веществ более полярных, чем растворитель, поверхностное натяжение увеличивается $(-\frac{d\sigma}{dC}) > 0$, в этом случае имеет место отрицательная адсорбция ($\Gamma < 0$) и концентрация более полярного вещества в поверхностном слое меньше, чем в объеме раствора. Если растворенное вещество не изменяет поверхностное натяжение растворителя $(-\frac{d\sigma}{dC}) = 0$, то величина адсорбции $\Gamma = 0$, и вещество равномерно распределяется между поверхностным слоем и объемом раствора.

Уравнение Гиббса позволяет вычислять адсорбцию по экспериментальным данным зависимости поверхностного натяжения от концентрации. Оно имеет и философское значение, т.к. обычные процессы идут в сторону выравнивания интенсивных факторов (Р, С, Т и др.), а в коллоидно-химических и биологических системах процесс адсорбции направлен в сторону самопроизвольного увеличения градиентов концентрации на границах раздела фаз (за счет сопряженных процессов), и такая система сможет совершать полезную (осмотическую) работу за счет градиента химического потенциала.

На поверхности раздела жидкость – жидкость также действуют силы поверхностного натяжения. Адсорбция в таких случаях также протекает в направлении уменьшения поверхностного натяжения. В этом случае также может наблюдаться определенная ориентация молекул в поверхностном слое, которая оказывает существенное влияние на поверхностные свойства жидкостей. Адсорбция на поверхности раздела жидкость – жидкость по сравнению с газовой адсорбцией осложняется тем, что сорбируется не только растворенное вещество, но и сам растворитель, занимая участки поверхности.

Адсорбция на границе раздела жидкость – газ и жидкость – жидкость сильно зависит от температуры. При повышении температуры адсорбция понижается, что говорит об экзотермичности процесса за счет понижения свободной энергии поверхности. Увеличение давления газа или концентрации

вещества в растворе приводит к возрастанию адсорбции до определенного предела, т. е. до насыщения поверхности адсорбента.



ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Адсорбция в охране окружающей среды

Любое промышленное предприятие нуждается в процессах очистки своих выбросов, кроме того в промышленности приходится осуществлять разделение растворов на составляющие компоненты, а также осуществлять процессы разделения паровых и газовых смесей.

В основе технологий защиты окружающей среды лежат процессы сорбции. Области применения сорбционных процессов весьма широки и многочисленны. Эти процессы применяются не только для поглощения, очистки, разделения веществ, но и в целом ряде других специфических случаев. Сорбция это один из наиболее эффективных методов глубокой очистки от растворенных органических веществ сточных вод предприятий нефтехимической промышленности. В качестве сорбентов применяют различные пористые материалы: золу, коксовую мелочь, торф, силикагели, алюмогели, активные глины и др. Эффективными сорбентами являются активированные угли различных марок. Наиболее простейшим представляется насыпной фильтр, это колонна с неподвижным слоем сорбента, через который проходит и фильтруется сточная вода.

Адсорбенты, которые применяются в промышленных условиях, должны:

- быть избирательными (т.е селективными);
- обладать максимальной адсорбционной емкостью;
- обладать достаточной стабильностью и прочностью гранул адсорбента;
- обладать химической инертностью;
- быть экономичными.

В качестве адсорбентов широко применяются активные угли, которые получают при сухой перегонке углесодержащих веществ, таких, как дерево, торф, кости и др. Активирование проводят в основном прокаливанием углей при температурах 600-900°C, перед обугливанием вводят активирующие добавки (растворы хлористого цинка, кислот, щелочей и др.). В ряде случаев одновременно с обесцвечиванием происходит удаление запаха, привкуса, коллоидных и других примесей. *Активированные угли* применяются также для

очистки промышленных газовых выбросов. *Силикагели* представляют продукты обезвоживания геля кремниевой кислоты. Их получают обработкой раствора силиката натрия минеральными кислотами или растворами их солей. Силикагели используются для осушки воздуха, осветления пива и фруктовых соков. *Цеолиты* - водные алюмосиликаты природного или синтетического происхождения. Размер пор синтетических цеолитов соизмерим с размерами сорбируемых молекул, поэтому они могут адсорбировать молекулы, проникающие в поры. Такие цеолиты называют молекулярными ситами. Цеолиты некоторых марок используются для концентрирования соков. Цеолиты характеризуются высокой поглотительной способностью и применяются для осушки газов и жидкостей. *Глины и другие природные глинистые адсорбенты* - бентонитовые глины и отбеливающие глины гумбрин, асканит и др. - являются высокодисперсными системами со сложным химическим составом. Наиболее распространенным методом активации природных глин является обработка их минеральными кислотами. При этом удаляются оксиды кальция, магния, железа, алюминия и других металлов, происходит образование дополнительных пор. Глинистые материалы применяются в основном для очистки различных жидких сред от примесей, например, окрашенных веществ, в результате чего продукт обесцвечивается. Поэтому природные глинистые адсорбенты иногда называют "отбеливающая земля". Глинистые адсорбенты используются в пищевой промышленности для осветления вин, пива, фруктовых соков, рафинирования растительных масел, воды и для других целей.

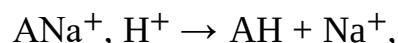
Сорбционная очистка воды - это физико-химические процессы поглощения твердыми сорбентами примесей (молекул, ионов) из воды. Сорбционный процесс самопроизвольный, имеет обратимый характер. При сорбции происходит поглощение и концентрирование веществ из раствора на поверхности и в порах сорбента. Движущей силой этого процесса является разность химических потенциалов вещества в свободном и адсорбированном состояниях. В реальных условиях контакт сорбента и очищаемой воды кроме адсорбции сопровождается адгезией и коалесценцией примесей на сорбенте, а иногда и частичной деструкцией сорбата. Сорбционная очистка воды используется для извлечения из природных, сточных и оборотных вод различных загрязнителей, как правило для дальнейшего использования воды. К таким загрязнителям относятся фенолы, нефтепродукты, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), соединения хрома, меди, и др.).

Адсорбционный метод очистки используют для тщательной очистки сточных вод от веществ органического происхождения. Адсорбцию используют для очистки воды от фенолов, гербицидов, пестицидов, ПАВ,

красителей. Достоинствами метода является довольно высокая эффективность, обладание возможностью очистки воды, содержащей несколько веществ, а также для дальнейшего использования этих веществ. Адсорбционная очистка вод может быть регенеративной, т.е. с извлечением вещества из адсорбента и его утилизацией, и деструктивной, при которой извлеченные из сточных вод вещества уничтожаются вместе с адсорбентом. Адсорбционная очистка может применяться самостоятельно и совместно с биологической очисткой как метод предварительной и глубокой очистки. Преимуществами этого метода являются возможность адсорбции веществ многокомпонентных смесей и, кроме того, высокая эффективность очистки (70-90%), особенно слабо концентрированных сточных вод.

3.8.5. Адсорбция из растворов электролитов

Сильные электролиты в водных растворах практически полностью диссоциированы на ионы. Поэтому наряду с нейтральными молекулами из растворов могут адсорбироваться ионы, которые несут на поверхность адсорбента электрические заряды. Так как поверхность адсорбента посылает в раствор ионы этого же знака, то при ионообменном процессе эти заряды исчезают:



где А – адсорбент, содержащий ионы Na^+ .

Заряды на данной поверхности могут сохраняться или нейтрализоваться в результате притягивания из раствора ионов противоположного знака. Это приводит к образованию сложных слоев на поверхности адсорбента. Явление ионного обмена впервые обнаружено в 1850 году и оно широко распространено в живой и неживой природе.

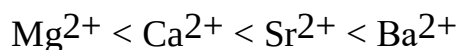
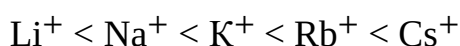
Адсорбция ионов из растворов электролитов называется **ионной**. Ионная адсорбция – более сложное явление, чем молекулярная. Она обусловлена химическими и электростатическими силами. Адсорбция ионов в значительной степени зависит от природы адсорбента. Ионы, способные поляризоваться, адсорбируются обычно поверхностью веществ, состоящих из полярных молекул или ионов. Микроучастки поверхности, имеющие тот или иной заряд, адсорбируют только противоположно заряженные ионы. Противоионы накапливаются вблизи поверхности адсорбента, но не адсорбируются ею, а образуют *двойной электрический слой*. Особенность

ионной адсорбции – неравенство адсорбции катиона и аниона. Почти всегда один из ионов адсорбируется избирательно. Поэтому ионная адсорбция относится к *избирательной адсорбции*, при которой адсорбция одного из веществ значительно превосходит адсорбцию другого.

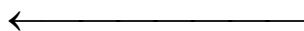
Избирательная адсорбция ионов подчиняется правилу Панета-Фаянса: *«На поверхности твердых веществ преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав его кристаллической решетки, или имеющие общую с поверхностью твердого тела атомную группировку».*

Таким образом, ионную адсорбцию можно рассматривать как кристаллизацию, т.е. достройку кристаллической решетки твердого вещества. Ионы одинаковой валентности адсорбируются тем лучше, чем больше их радиус в кристаллической решетке, так как степень гидратации с увеличением радиуса уменьшается. Наличие гидратной оболочки уменьшает электростатические взаимодействия ионов и препятствует адсорбции.

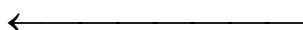
Ионы, расположенные в порядке возрастания (или уменьшения) адсорбционной способности, образуют ряды, называемые *лиотропными рядами* или рядами Гофмейстера. Так, гидратированные катионы металлов I и II групп главных подгрупп могут быть расположены в следующие лиотропные ряды:



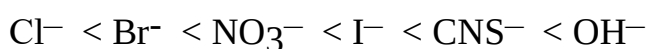
Увеличение степени гидратации



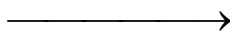
Увеличение адсорбционной способности



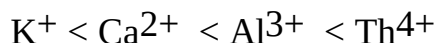
Для некоторых одновалентных анионов лиотропный ряд имеет вид:



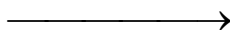
Увеличение адсорбционной способности



Многовалентные ионы адсорбируются значительно лучше одновалентных, почти независимо от природы адсорбента:



Увеличение адсорбционной способности



Данный факт имеет большое значение для коагуляции коллоидных растворов электролитами.

Наиболее распространенный вид ионной адсорбции – *ионнообменная адсорбция*. Она заключается в том, что твердый адсорбент (ионит)

обменивается ионами с раствором, причем обмен происходит в эквивалентных количествах и подчиняется закону действия масс. В последнее время синтезированы разнообразные ионнообменные смолы – *иониты*, содержащие определенные активные группы, способные к обмену ионов с раствором электролита. По характеру действия ионнообменные смолы подразделяются на катиониты и аниониты. Катиониты обменивают катионы, аниониты – анионы. Если с высокомолекулярным каркасом ионита ковалентно связаны анионы, заряды которых уравновешены подвижными катионами, то такой ионит называют *катионитом*, так как при контакте с раствором электролита происходит обмен катионов между раствором и ионитом:

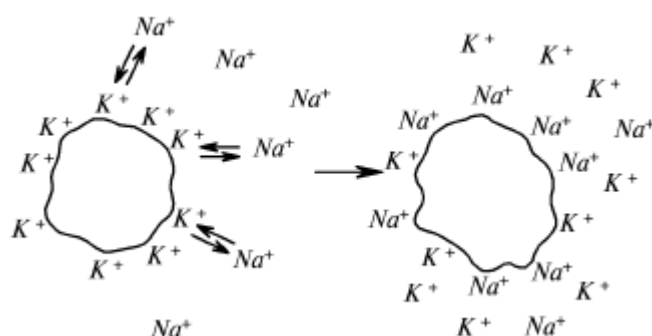
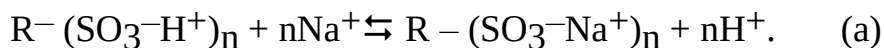
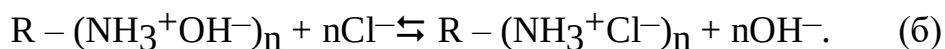


Рис. Схема ионообменной адсорбции



Здесь R означает каркас молекулы ионита, не участвующего в обмене. В *анионитах* ковалентно связанные катионы уравниваются подвижными анионами, которые при соприкосновении с раствором электролитов способны к обмену:



Основная характеристика ионита – количество поглощаемых им ионов – называется *обменной емкостью*. Обменная емкость ионитов выражается в молях извлекаемых из раствора ионов в расчете на 1 г сухого ионита. Обменная емкость зависит от температуры, валентности ионов, их размеров, pH среды, природы ионита, концентрации обменивающихся ионов. Иониты обладают кислотными или основными свойствами, поэтому при обмене ионов играет роль pH среды. У катионов, обладающих свойствами сильных кислот, ионы H^+ легко обмениваются на другие катионы, а у проявляющих свойства слабых кислот – имеют малую обменную емкость, особенно при низких pH. То же самое можно сказать об анионитах, проявляющих свойства сильных и слабых оснований. С увеличением pH обменная емкость катионитов увеличивается, а анионитов падает.

Ионообменная адсорбция на ионитах широко применяется, например, для умягчения и опреснения воды. Жесткая вода фильтруется через катионит (искусственные алюмосиликаты щелочных металлов), при этом катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} из воды обмениваются на катионы щелочных металлов катионита. Если последовательно применять катиониты и аниониты, то можно очистить воду от всех примесей. Такая адсорбционная дистилляция воды более экономична, чем обычная перегонка, и с ее помощью можно опреснять морскую воду, воду соленых озер и колодцев. Особенно это важно в теплосиловых установках для предотвращения накипи на стенках котлов, для получения высококачественной воды для медицинских и фармацевтических целей. Ионный обмен имеет большое значение для очистки сточных вод от органических и неорганических веществ, для разработки безотходных производств и борьбы с загрязнением окружающей среды. В промышленности широко применяют твердые адсорбенты для избирательного поглощения из воздуха веществ, вредных для здоровья людей (например, сероуглерода в резиновой промышленности; летучих растворителей в производстве лаков, целлулоида, киноплёнки и др.).

В пищевой промышленности ионообменная адсорбция применяется для очищения воды с удалением излишнего количества ионов Fe^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , вызывающих помутнение соков, для получения ионитного молока с уменьшенным количеством солей кальция для детского питания, для удаления солей из сахарных сиропов, растворов фруктозы, дубильных веществ.

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ



Избирательная адсорбция в биологических системах

Иониты используются для очистки различных лекарственных препаратов, пепсина, трипсина, антител, гормонов, антибиотиков, витаминов, алкалоидов. С помощью ионитов производится удаление ионов кальция из плазмы крови перед консервацией, разделение пуриновых и пиримидиновых оснований, фракционирование белков и нуклеиновых кислот, беззондовое определение кислотности желудочного сока, регулирование состава ионной среды в желудочно-кишечном тракте. Амфотерные иониты пригодны для разделения смесей аминокислот. В организме человека наблюдается избирательная адсорбция токсинов и других ядовитых веществ различными

тканями и клетками. Так, токсины возбудителей столбняка, ботулизма и др. поражают, прежде всего, клетки центральной нервной системы. Токсины возбудителей дизентерии действуют, прежде всего, на вегетативную нервную систему.

Физико-химический механизм деятельности иммунной системы основывается на процессе адсорбции. Иммунные белки (антитела), соединяющиеся только со строго определенными для каждого антитела чужеродными белками (антигенами), имеют высокую избирательность: антитела адсорбируются на поверхности брюшнотифозных бактерий только на отдельных участках. Именно избирательной адсорбцией объясняется хорошее окрашивание щелочных белков клеточных ядер, имеющих в нейтральной среде положительный заряд, кислыми красителями, заряженными отрицательно, а кислых белков протоплазмы (отрицательно заряженных) – основными (положительно заряженными) красителями. С ионообменной адсорбцией связано функционирование биологических структур и мембран, эритроцитов крови и т. д.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что антитела не подвергаются равномерному осаждению на поверхности бактерий брюшного тифа, а адсорбируются только на их "активных центрах". Процесс образования камней в почках и мочевыводящих путях также основывается на избирательной адсорбции. При избыточной концентрации ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , PO_4^{3-} и $C_2O_4^{2-}$ в биологической жидкости почек произведение растворимости их солей начинает превышать критическую концентрацию и начинается образование фосфатов или оксалатов кальция и магния. За счёт избирательной адсорбции однородных ионов на поверхности нерастворимых солей начинается укрупнение твёрдой фазы и образуются песок и камни в почках и мочевыводящих путях.

В медицине широко применяется метод "адсорбционной терапии". Использование сорбции для удаления токсинов и вредных веществ из желудочно-кишечного тракта называется *энтеросорбцией*. Энтеросорбенты – это такие вещества как $Al(OH)_3$, MgO , $AlPO_4$, входящие в состав алмагеля, фосфалюгеля осуществляют связывание токсинов в ЖКТ путём адсорбции. Широко применяется активированный уголь (карболен) для адсорбции газов, токсинов, аллергенов, алкалоидов, солей тяжёлых металлов.

Другая отрасль адсорбционной терапии – *гемосорбция*, где применяются иммуносорбенты, углеродные сорбенты, ионнообменные смолы и используется для удаления из крови крупных молекул токсичных веществ, вирусов, бактерий. Очистка лимфы от посторонних веществ при помощи

адсорбентов называется *лимфосорбцией*. Ниже в таблице приведены адсорбенты, применяемые в медицине при различных отравлениях.

Таблица 3.8.5.1. Адсорбенты применяемые при отравлениях различными химическими веществами

Вещество	Сорбент
Фенол, гепарин	Четвертичные аммониевые и фосфониевые аниониты основного характера
Биллирубин	Активированный уголь
Ионы калия	Катиониты, алюмосиликаты, цирконийсиликаты
Ионы аммония	Кислые фосфатные катиониты
Креатинин	Алюмосиликаты, модифицированные солями никеля, меди, цинка, кобальта
Холестерин	Углеродсодержащие сорбенты, биоспецифичные сорбенты

Именно на избирательной адсорбции основано такое важное свойство ферментов – их специфичность.

3.8.6.Хроматография

Одна из важных задач современной химии – надежный и точный анализ органических веществ, часто близких по строению и свойствам. Без этого невозможно проведение химических, биохимических и медицинских исследований. На этом в значительной степени базируются экологические методы анализа окружающей среды, криминалистическая экспертиза, а также химическая, нефтяная, газовая, пищевая, медицинская отрасли промышленности и многие другие отрасли экономики.

Один из наиболее чувствительных методов – хроматографический анализ, впервые предложенный российским ботаником М.С. Цветом в начале XX века и к концу века превратившийся в мощнейший инструмент, без которого не обходятся и медики. Пропуская раствор хлорофилла через колонку с адсорбентом (оксид алюминия) М.С. Цвет установил, что различные компоненты сложного раствора адсорбируются на разном уровне высоты колонки. После нескольких циклов промывания растворителем, в колонке

обнаруживаются расположенные одна над другой по-разному окрашенные зоны, располагающиеся сверху вниз в порядке уменьшения адсорбционной способности. В соответствии с этим, разделение веществ в результате сорбционных процессов при направленном движении одной из фаз называли *хроматографией*. Хроматография в переводе с греческого означает цветописание (*хромос* – цвет, *графо* – пишу), хотя сам М.С. Цвет указывал на возможность разделения этим методом и бесцветных веществ. Этот метод анализа называется *хроматографическим разделением*. Колонка с твердым адсорбентом называется *хроматографической колонкой*, а само распределение в колонке по-разному окрашенных компонентов – *хроматограммой*.

Метод хроматографии и различные методы разделения и определения компонентов сложных смесей основаны на явлении адсорбции. Хроматография – это физико-химический метод, основанный на способности адсорбента избирательно и последовательно поглощать растворенные вещества. Суть ее заключается в том, что отдельные компоненты смеси по-разному удерживаются веществом – адсорбентом, способным избирательно поглощать те или иные молекулы или ионы. Особенностью данного метода является возможность разделения сложных смесей на составные части без изменения химического состава веществ, составляющих эти смеси. В этом методе разделения компоненты подвижной фазы (смеси газов, раствора) двигаются относительно другой неподвижной фазы (слоя сорбента). При фильтрации, например, раствора смеси веществ, через колонку адсорбента растворенные вещества адсорбируются послойно в порядке уменьшения адсорбируемости: в верхней части колонки – хорошо адсорбирующиеся, в нижней – менее поглощаемые данным адсорбентом. По высоте колонки образуются различные цветные зоны. Из каждой адсорбционной зоны компоненты выделяются соответствующей обработкой. Чем толще слой адсорбента, тем лучше будет идти разделение.

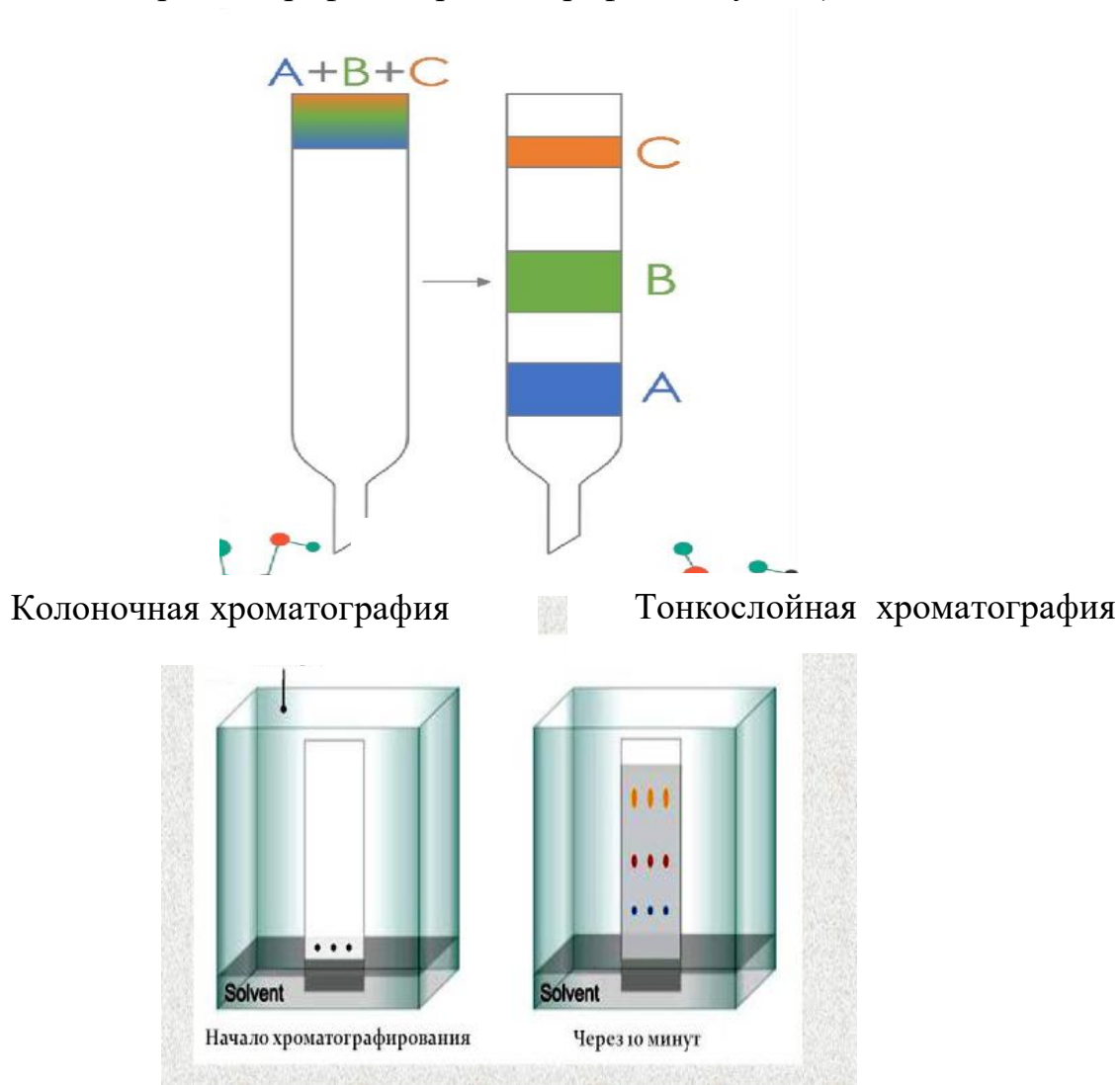
Так как на одном и том же адсорбенте различные вещества адсорбируются по-разному, то разделение в хроматографическом методе определяется природой адсорбируемых веществ и природой адсорбента.

Хроматографические методы различаются по следующим признакам:

- по механизму разделения – молекулярно-адсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная хроматография и гель-фильтрация;

- по агрегатному состоянию системы, в которой проводится разделение смеси на компоненты – газовая, жидкостная и газо-жидкостная хроматография;

– по методике проведения – колоночная, капиллярная, плоскостная (тонкослойная хроматография и хроматография на бумаге);



– по способу передвижения компонентов смеси вдоль неподвижной фазы – проявительная, вытеснительная и фронтальная.

Наиболее часто используют газовую и жидкостную хроматографии, которые именуются таким образом в зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы. Если подвижной фазой является газ, то такую хроматографию называют *газовой*, если же подвижная фаза жидкость – *жидкостной*.



Газовый хроматограф XXI века Clarus 500 сочетает простоту использования с высочайшей чувствительностью и гибкостью. Система удовлетворяет требованиям, как исследовательских, так и контрольных лабораторий.

С помощью газовой хроматографии обычно разделяют летучие вещества с молекулярной массой до 300, и термически стойкие соединения, с помощью жидкостной – разделяют нелетучие вещества с молекулярной массой от 300 до 2000, неорганические ионы и термически нестойкие соединения. В свою очередь, газовая хроматография подразделяется на *газо-адсорбционную* (неподвижная фаза – твердый адсорбент) и *газо-жидкостную* (распределительную) хроматографию. В этом случае поры твердого инертного носителя заполняют жидкостью, и при распределении происходит абсорбция газа жидкостью. А жидкостная хроматография подразделяется на *жидкостно-адсорбционную* (неподвижная фаза – твердый адсорбент) и *жидкостно-жидкостную*, когда обе фазы жидкие.

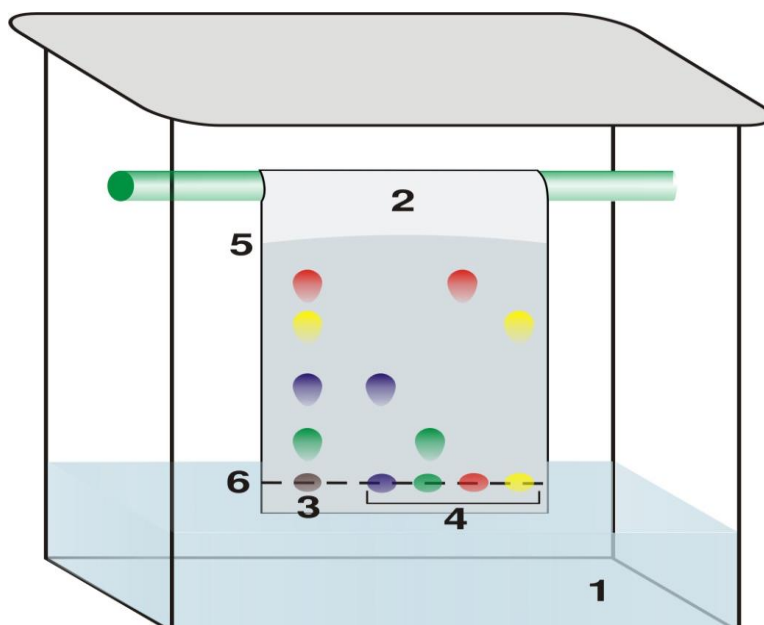
Достоинствами хроматографического метода являются его универсальность, так как с его помощью разделяются практически любые вещества; обеспечение высокой степени разделения, которую можно регулировать; позволяет разделять даже микроколичества вещества; быстрота проведения анализа и его надежность.

С помощью метода хроматографии можно изучать термодинамику адсорбционных процессов, определять коэффициенты диффузии, удельные поверхности адсорбентов, катализаторов, молекулярные массы веществ. Он позволяет разделять сложные смеси биологических веществ на отдельные компоненты, производить очистку растворов биополимеров от примесей, концентрирование биологических веществ из сильно разбавленных растворов, качественный и количественный анализ исследуемого вещества.

Хроматография в медицине

Начало XX века ознаменовалось открытием хроматографического метода анализа, обогатившего и объединившего различные области науки, без которых немислим научный прогресс XXI века. Внедрение хроматографических методов, и в первую очередь жидкостной хроматографии, в медицину позволило решить многие жизненно важные проблемы: исследование степени чистоты и стабильности лекарственных средств, препаративное выделение индивидуальных гормональных препаратов (например, инсулина, интерферона), количественное определение в биологических объектах нейромедиаторов: адреналина, норадреналина. С наличием этих веществ в живом организме связывают способность к запоминанию, обучению, приобретению каких-либо навыков. Идентификация методами ВЭЖХ стероидов, аминокислот, аминов и других соединений оказалась крайне важной при диагностике некоторых наследственных заболеваний: инфаркта миокарда, диабета, различных заболеваний нервной системы. Одной из актуальных задач клинической медицины для экспресс-диагностики является проведение так называемого профильного анализа компонентов биологического объекта, осуществляемого методами ЖХ, что позволяет не проводить идентификацию каждого пика, а сопоставлять профили хроматограмм для заключения о норме или патологии.

Хроматография на бумаге и ТСХ используют для определения аминокислот, углеводов, нуклеотидов, кетокислот, гормонов и др. в биологических жидкостях (сыворотка крови, моча, слюна, пот) или в экстрактах из тканей в норме и при различных патологических состояниях.



Бумажная хроматография

Методом хроматографии на бумаге установлены состав и содержание свободных аминокислот в плазме крови и в моче здоровых людей и при некоторых заболеваниях с нарушением азотистого обмена, например при болезнях печени, почек, болезни Вильсона (гепато-церебральная дистрофия), синдроме Фанкони (цистиноз), недостаточности витаминов, фенилкетонурии и других психических заболеваниях, вызванных токсическим действием отдельных аминокислот или продуктов их неправильного обмена на ЦНС. Аминоацидурия хроматографически выявляется при печеночной коме, некрозах печени, злокачественных новообразованиях, нефритах, ожогах, голодании. Обнаружение на хроматограммах в моче детей аргининоянтраной кислоты (АЯК) впервые позволило описать и выяснить патогенез наследственного психического заболевания детей, названного аргининоянтраной ацидурией; причиной заболевания является утрата гена, связанного с синтезом сукцинаргиназы. Высокое содержание АЯК в цереброспинальной жидкости вызывает отравление ЦНС.

ТСХ на окиси алюминия и силикагеле используют для качественного и количественного определения гормонов коры надпочечника (17-кетостероидов) и половых гормонов — андростерона и эстрогенов — в плазме крови и моче; этот метод применяют для ранней диагностики беременности и при гормональных заболеваниях. Сочетание электрофореза и хроматографии на бумаге впервые позволило установить различие в аминокислотном составе нормального гемоглобина человека (гемоглобин А) и гемоглобина больных серповидноклеточной анемией (гемоглобин S), положив начало изучению болезненных процессов, совершающихся на молекулярном уровне (при которых клиническое состояние больного обусловлено присутствием химически измененной белковой молекулы).

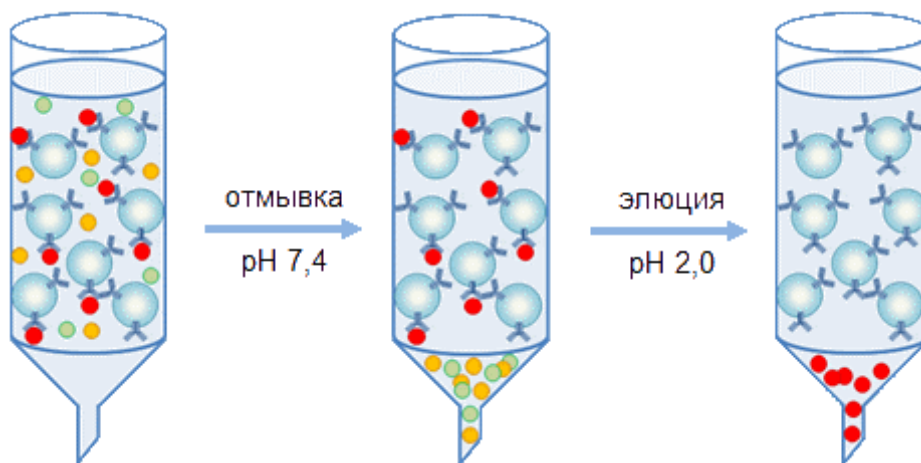
Хроматография оказалась незаменимой для изучения патогенеза болезней, протекающих с нарушением различных других сторон обмена веществ, что открыло новые диагностические возможности и указало пути к рациональной терапии некоторых заболеваний. Широкое применение находит хроматография в судебно-медицинской экспертизе.

В биологии и медицине широко применяют ионообменную хроматографию для разделения и определения белков, аминокислот в тканевых экстрактах, физиологических жидкостях и т.д. Для ионообменной хроматографии белков и других биологических веществ применяются синтетические иониты на целлюлозной основе — целлюлозо-иониты (анионит

– диэтиламиноэтилцеллюлоза ДЭАЭЦ и катионит – карбоксиметилцеллюлоза КМЦ).

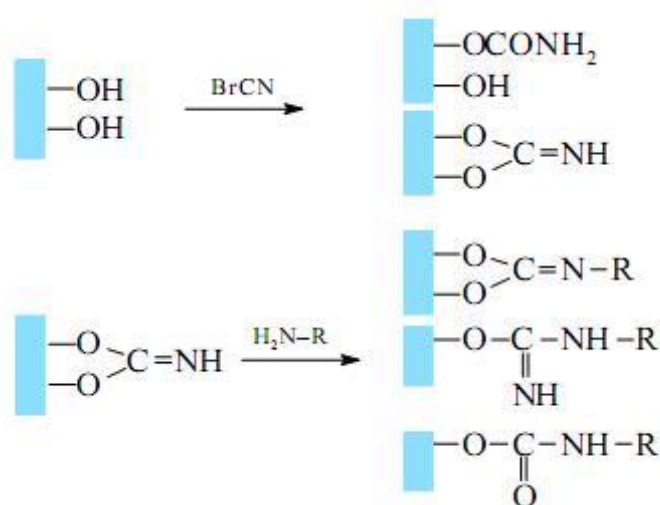
В настоящее время иониты в медицине используют для выявления некоторых вирусов, для связывания в желудочно-кишечном тракте ядовитых веществ и токсинов, для диагностики острых и хронических заболеваний печени и т. п. Печень участвует в белковом обмене и регуляции в поддержании постоянства аминокислотного состава плазмы. Поэтому при различных заболеваниях печени наблюдается изменение содержания отдельных свободных аминокислот. Анализ аминокислот с помощью ионообменной хроматографии позволяет быстро ставить диагноз и правильно применять методику лечения больных. Так, повышение содержания цистина, аспарагиновой и глутаминовой кислот и снижение количества лизина указывает на заболевание вирусным гепатитом. Иониты и различные сорбенты применяются в аппарате «Искусственная почка» (АИП). В фармакологии хроматографические методы позволяют разделять и очищать различные лекарственные вещества, витамины, гормоны, аминокислоты, вирусосодержащие материалы для препаративного получения очищенного вируса гриппа. Хроматографические методы позволяют определять содержание различных элементов и веществ в пищевых продуктах, кормах и окружающей среде.

Аффинная, или биоспецифическая, хроматография. Особое место в жидкостной хроматографии занимает так называемая аффинная, или биоспецифическая, хроматография (от англ. affinity – сродство).



Аффинная хроматография (АХ) основана на исключительной способности биологически активных веществ связывать специфически и обратимо другие вещества. В основе АХ лежит уникальное свойство биологически активных соединений узнавать строго определенные

вещества, в процессе которого реализуется так называемый принцип молекулярного распознавания. Фермент узнает свой субстрат, антиген – антитело, гормон – рецептор. Как правило, каждый фермент катализирует определенный тип реакции. Возникновение соответствующего комплекса фермент – субстрат обусловлено строгим соответствием структур обоих участников комплексообразования. Процесс разделения веществ с использованием АХ включает несколько самостоятельных этапов. Хроматографическую колонку заполняют носителем, ковалентно связанным с каким-либо биологически активным веществом (называемым аффинантом, или лигандом). В качестве носителей в АХ получили широкое распространение гранулированные гели агарозы и полиакриламида (биогель Р), полистирольные смолы с химически активными группами, целлюлоза и ее производные и т.д. Затем через колонку пропускают анализируемую смесь веществ, к одному из которых иммобилизованный лиганд обладает биологическим сродством. Выбирая из смеси требуемое соединение, аффинант образует с ним комплекс. Остальные компоненты пройдут через колонку, не задерживаясь. Специфически адсорбированный фермент может быть освобожден из комплекса изменением природы элюента, рН или ионной силы. Лигандами могут служить самые различные соединения: белки, пептиды, аминокислоты, витамины, нуклеотиды, нуклеиновые кислоты, углеводы и многие другие вещества. Иммобилизации лиганда на поверхности носителя обычно предшествует стадия его активации, то есть формирование реакционноспособных групп, взаимодействующих с лигандами.

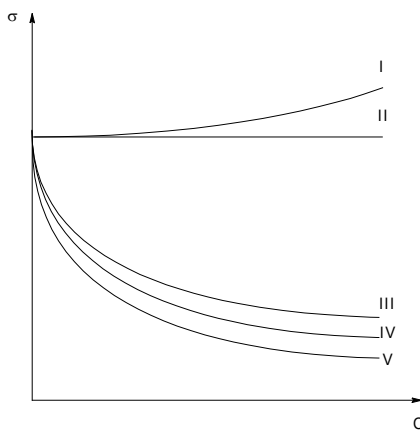


Непосредственное ковалентное связывание осуществляется редко, особенно если молекулы лиганда небольшие по размеру, что вызвано стерическими препятствиями из-за близкого расположения химически

активных групп носителя. Для того чтобы погасить этот неблагоприятный эффект, связывание молекулы лиганда с поверхностью осуществляют через удлиняющий мостик, представляющий собой алифатическую цепочку из 2–10 атомов углерода. Активные группы носителя, оставшиеся несвязанными, блокируют соответствующими химическими агентами.

Ситуационные задачи

1. На рисунке представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов ряда веществ: нитрата кальция (I), сахарозы (II), бутанамина-1 (III), пентанамина-1 (IV), гексанамина-1 (V). Необходимо выяснить какими являются эти вещества по отношению к воде и какое из них имеет наименьшее поверхностное натяжение.



- а) Какое из веществ является поверхностно-активным?
- б) Какое из веществ является поверхностно-неактивным?
- в) Какое из веществ является поверхностно-инактивным?
- г) Как формулируется правило Дюкло-Траубе?
- д) Какому состоянию поверхностного слоя соответствует пологий участок на всех кривых?

2. Для раствора изовалериановой кислоты при 15°C получены следующие характеристики: концентрация кислоты (в кмоль/м³) 0,0312; поверхностное натяжение (в Н/м) $57 \cdot 10^{-3}$; поверхностное натяжение воды (в Н/м) 73,49. Определите Γ_1 и Γ_2 .

3. Из 250 мл раствора KCl отобрано 10,00 мл раствора и пропущено через катионит, H⁺ формы. Выделенная из колонки кислота оттитрована 12,5 мл 0,1 н раствора NaOH в присутствии метилоранжа. Определитк количество KCl в граммах.

4. Рассчитайте величину адсорбции уксусной кислоты на твёрдом адсорбенте по уравнению Фрейндлиха при константах $K=0,50$ моль/г и $n=0,45$ и равновесной концентрации $0,22$ моль/л.

Тестовые вопросы

1. Укажите уравнение Гиббса:

- A. $\Gamma = C/RT + \Delta\delta/\Delta C$ B. $\Gamma = -C/RT \Delta\delta/\Delta C$
C. $\Gamma = RT/C \Delta C/\Delta\delta$ D. $\Gamma = C/RT \Delta\delta/\Delta C$

2. Поверхность угля при адсорбции водного раствора фуксина является:

- A. Гидрофобной
B. Гидрофильной
C. Лиофильной
D. Смачиваемой
E. Абразивной

3. Адсорбтивом называется вещество:

- A. Увеличивающее поверхностную энергию
B. Поглощаемое вещество
C. Изменяющее поверхностное натяжение
D. Вещество поглощающее растворенные вещества
E. Повышающее поверхностное натяжение

4. При адсорбции на твердой поверхности чем больше коэффициент поверхностного натяжения тем:

- A. Тем больше величина адсорбции
B. Тем меньше величина адсорбции
C. Не зависит от коэффициента поверхностного натяжения
D. Тем больше величина адсорбции приближается к нулю
E. Тем меньше величина адсорбции близка к нулю

5. Гидрофильными называются твердые поверхности:

- A. Смачиваемые водой

- B. Не смачиваемые водой
- C. Не смачиваемые органическим растворителем
- D. Не связанные со смачиванием
- E. Смачиваемые спиртом

6. Хроматографией называется физико-химический метод основанный на способности адсорбента:

- A. На степени дисперсности адсорбента
- B. Последовательно поглощать растворенные вещества
- C. Избирательно и последовательно поглощать растворенные вещества
- D. Избирательно поглощать молекулы растворителя
- E. Последовательно поглощать посторонние вещества

7. Если растворенное вещество понижает поверхностное натяжение, то адсорбция будет:

- A. Ионной
- B. Отрицательной
- C. Положительной
- D. Избирательной
- E. Нейтральной

8. Изотерма адсорбции - это графическое изображение зависимости между величиной адсорбции и концентрацией раствора при достижении адсорбционного равновесия:

- A. При постоянной температуре
- B. При переменной температуре
- C. При постоянном давлении
- D. Не зависящее от температуры и давления
- E. При постоянном объеме

9. Поверхностно-активными называются вещества:

- A. Понижающие поверхностное натяжение

- В. Повышающие поверхностное натяжение
- С. Частично изменяющие поверхностное натяжение
- Д. Формирующие поверхностную энергию
- Е. Изменяющие поверхностную энергию

10. Адсорбентом называется вещество:

- А. Поглощающее своей поверхностью молекулы или ионы других веществ
 - В. Растворяющее своей поверхностью другие вещества
 - С. Равномерно перераспределяющее другие вещества
 - Д. Расщепляет на своей поверхности другие вещества
 - Е. Снижающее поверхностное натяжение
-
-

Использованная литература:

1. K.S. Timberlake Introduction to General, Organik and Biologikal Chemistry – New York, 2015.
2. N.T. Alimxodjayeva. Bioanorganik va fizkolloid kimyo. – T., 2005.
3. Н.Т.Алимходжаева, А.Д. Джураев. Руководство по общей химии. Т., 2005. С. 341.
4. А.С. Ленский. Введение в бионеорганическую и биофизическую химию. М., Высшая школа. 1989.
5. С.С.Қосимова, С.М.Машарипов, К.О. Нажимов. Умумий ва биоанорганик кимёдан амалий машғулотлар. – Т. 2001.
6. Л.В. Морозова Химические элементы в организме человека. – Архангельск, 2001 г.
- 7.Т.Н.Литвинова, В.В.Хорунжий. Химия. Основы химии для студентов медицинских вузов. Изд-во: Лань 2021.
8. А. Абдусаматов, А.Рахимов, С.Мусаев. Физик ва коллоид химия. – Т., 1992.
9. М.И. Равич- Шербо, Г.А. Анненков. Физическая и коллоидная химия –М., 1981.
- 10.Т.Н.Литвинова и другие. Химия в задачах. –М. 2009.
- 11.Н.Р. То‘xtayev “Anorganik kimyo” – Т., 2011.

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	1
РАЗДЕЛ 1. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Глава 1.1. Основные понятия и законы химии.	
1.1.1. Основные понятия химии.	5
1.1.2. Атомно-молекулярное учение	11
1.1.3. Основные законы химии.	17
Глава 1.2 Строение атома. Периодическая система Д.И.Менделеева.	
Типы химических связей	
1.2.1. Строение электронных оболочек атомов	28
1.2.2. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева	29
1.2.3. Периодичность свойств элементов в таблице Менделеева	35
1.2.4. Строение молекул и типы химической связи	39
Глава 1.3. Ядерная химия	
1.3.1. Развитие ядерной медицины и её задачи	51
1.3.2. Ядерные реакции	51
1.3.3. Позитронная эмиссия	53
1.3.4. Получение радиоактивных изотопов	54
1.3.5. Биологические эффекты от радиации	55
1.3.6. Защита от радиации	56
1.3.7. Использование радиоактивности в медицине	60
1.3.8. Сканирование при помощи радиоизотопов	62
1.3.9. Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ)	62
1.3.10. Компьютерная томография (КТ)	64
Глава 1.4. Химия биогенных элементов	
1.4.1. Классификация биогенных элементов	69
1.4.2. Биосфера и биогеохимия	74
1.4.3. Распределение биогенных элементов (топография) в организме	76
1.4.4. Основные функции биогенных элементов	
1.4.4.1. Биологически важные s – элементы	81
1.4.4.2. Биологически важные d- – элементы.	96
1.4.4.3. Биологически важные p – элементы.	113
1.4.5.1. Химические свойства S элементов 1 группы и 2 группы	138
1.4.5.2. Химические свойства d- элементов ..	141
1.4.5.3. Химические свойства p-элементов.....	146
1.4.6. Синергические и антагонистические эффекты.	151
1.4.7. Лекарственные препараты, содержащие биогенные элементы и применение их в медицине	153
Глава 1.5. Химия неорганогенных элементов	
1.5.1. Понятие о неорганогенных элементах	158

1.5.2.	Биологическая роль и токсическое действие неорганических элементов.	159
1.5.3.	Медицинские препараты содержащие неорганические элементы	188
1.5.4.	Химические свойства неорганических элементов	190
Глава 1.6. Комплексные соединения		
1.6.1.	Получение комплексных соединений	200
1.6.2.	Строение комплексных соединений	201
1.6.3.	Классификация комплексных соединений	204
1.6.4.	Номенклатура комплексных соединений	206
1.6.5.	Окраска комплексных соединений	207
1.6.6.	Внутрикомплексные соединения	208
1.6.7.	Применение комплексных соединений	211
1.6.8.	Равновесие в растворах комплексных соединений	
 РАЗДЕЛ 2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ		
Глава 2.1. Основы аналитической химии		224
2.1.1.	Основы качественного анализа	224
2.1.1.1.	Аналитические реакции	226
2.1.1.2.	Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям	228
2.1.1.3.	Дробный и систематический анализ	229
2.1.1.4.	Деление ионов на аналитические группы	231
2.1.1.5.	Изучение частных качественных реакций катионов биогенных элементов	233
2.1.1.6.	Качественные реакции на анионы биогенных элементов	242
2.1.1.7.	Качественные реакции на ионы неорганических элементов: Ba, Sr, Hg, Cd, Al, Sb, Pb, As, Br, Sn	248
2.2.1	Основы количественного анализа	256
2.2.1.1.	Основы титриметрического анализа	256
2.2.1.2.	Измерительная посуда, используемая в титриметрическом анализе	
2.2.1.3.	Расчеты в титриметрическом анализе	262
2.2.1.4.	Методы титриметрического анализа	263
2.2.1.4.1.	Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации)	264
2.2.1.4.1.1	Сущность метода алкалиметрии	270
2.2.1.4.1.2	Сущность метода ацидиметрии	274
2.2.1.4.2.	Методы окислительно-восстановительного титрования (методы оксидиметрии)	280
2.2.1.4.2.1	Сущность метода перманганатометрии	281
2.2.1.4.2.2	Сущность метода йодометрии	288

2.2.1.4.3.	Методы комплексонометрического титрования (метод комплексонометрии)	294
2.2.1.4.3.1	Жесткость воды и способы ее устранения	298
2.2.1.4.4.	Методы осаждения. (методы аргентометрии)	304
2.2.1.4.4.1	Сущность метода Мора	305
2.2.1.4.4.3	Сущность метода Фольгарда	306

РАЗДЕЛ 3. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 3.1. Растворы. Способы выражения концентрации растворов	309

3.1.1.	Растворы	309
3.1.2.	Процесс растворения	314
3.1.3.	Растворимость. Влияние различных факторов на растворимость	316
3.1.4.	Растворы электролитов и неэлектролитов	319
3.1.5.	Основные термины и единицы измерения концентрации растворов в системе СИ	323

Глава 3.2. Коллигативные свойства растворов. Явление осмоса

3.2.1.	Коллигативные свойства растворов	328
3.2.2.	Явление осмоса и осмотическое давление	328
3.2.3.	Изотонические, гипертонические и изотонические растворы	332
3.2.4.	Гемолиз и плазмолиз..	333
3.2.5.	Давление пара над раствором. Закон Рауля. Криоскопия и эбулиоскопия	337

Глава 3.3. Кислотно – основное равновесие.

Буферные растворы

3.3.1.	Основы протолитической теории кислот и оснований	342
3.3.2.	Ионное произведение воды. Водородный показатель	344
3.3.3.	Буферные системы	353
3.3.3.1.	Механизм действия буферных систем	355
3.3.3.2.	Буферные системы крови	356
3.3.4.	Буферная емкость	362

Глава 3.4. Химическая термодинамика

3.4.1.	Химическая термодинамика как теоретическая основа биоэнергетики	368
3.4.2.	Взаимосвязь между процессами обмена веществ и энергии в организме	369
3.4.3.	Виды энергии	369
3.4.4.	Первый закон термодинамики	372
3.4.5.	Химическая термодинамика. Тепловые эффекты химических реакций	373

3.4.6.	Термохимические расчеты и их использование для энергетической характеристики биохимических процессов	376
3.4.7.	Факторы, определяющие направление термодинамических процессов.	378
3.4.8.	Энтропия. Второй закон термодинамики	379
3.4.9.	Термодинамические потенциалы	382
3.4.10.	Термодинамика и процессы, проходящие в живом организме	383
Глава 3.5. Основы электрохимии		
3.5.1.	Электропроводность растворов электролитов	388
3.5.2.	Удельная и молярная электропроводность	389
3.5.3.	Определение степени и константы диссоциации методом кондуктометрии.	392
3.5.4.	Кондуктометрическое титрование	394
3.5.5.	Значение кондуктометрии в медицине	397
3.5.6.	Возникновение электродных потенциалов и их виды. Электрохимический потенциал	398
3.5.7.	Окислительно-восстановительный потенциал	402
3.5.8.	Диффузный потенциал	407
3.5.9.	Мембранный потенциал	408
3.5.10.	Потенциометрическое титрование	409
3.5.11.	Применение потенциометрии в медицине	410
Глава 3.6. Дисперсные системы. Коллоидные растворы		414
3.6.1.	Дисперсные системы и их классификация	414
3.6.2.	Способы получения коллоидных систем	417
3.6.3.	Способы очистки коллоидных систем	420
3.6.4.	Строение мицеллы коллоидных частиц	425
3.6.5.	Свойства коллоидно-дисперсных систем	428
3.6.6.	Коагуляция коллоидных растворов	429
3.6.7.	Оптические свойства коллоидных систем.	432
3.6.8.	Коллоидные поверхностно-активные вещества и их свойства	433
3.6.9.	Устойчивость растворов полимеров	438
3.6.10.	Коллоидная защита	440
Глава 3.7. Химическая кинетика.		445
3.7.1.	Скорость химической реакции	447
3.7.1.1.	Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции	448
3.7.1.2.	Влияние природы реагирующих веществ на скорость химической реакции	450
3.7.1.3.	Влияние температуры на скорость реакции	451
3.7.2.	Порядок реакции	453
3.7.3.	Молекулярность реакции	455

3.7.4.	Сложные реакции	456
3.7.5.	Катализ. Ферментативный катализ	458
3.7.6.	Химическое равновесие	460
3.7.7.	Принцип Ле-Шателье	462
Глава 3.8. Поверхностные явления. Адсорбция.		466
Хроматография		
3.8.1.	Поверхностная энергия и поверхностное натяжение	466
3.8.2.	Процессы сорбции	469
3.8.3.	Адсорбция на неподвижной поверхности раздела (твёрдое тело-газ; твёрдое тело-раствор)	472
3.8.4.	Адсорбция на подвижной поверхности раздела (жидкость-газ; жидкость-жидкость)	476
3.8.5.	Адсорбция из растворов электролитов	481
3.8.6.	Хроматография	486