

Министерство здравоохранения Украины  
Высшее государственное учебное заведение Украины  
“Украинская медицинская стоматологическая академия”

Кафедра медицинской, биоорганической и биологической химии

Методические указания  
**по медицинской химии**  
для самостоятельной работы студентов 1 курса стоматологического факультета  
во время подготовки к практическим занятиям и на занятиях  
Модуль «Основы медицинской химии»

Полтава - 2014 г.

Авторы: Харченко С.В., Ищейкина Л.К., Цубер В.Ю.

Утверждено на заседании кафедры медицинской, биоорганической и биологической химии 29.08.2013 г.

Методические указания подготовлены в соответствии с программой “Медицинская химия” для студентов стоматологических факультетов высших медицинских учебных заведений III–IV уровней аккредитации для специальности “Стоматология” (Киев, 2010 г.).

Методические указания структурированы на 1 модуль “Основы медицинской химии”, в состав которого входят два смысловых модуля: “Гомогенные равновесия в биологических жидкостях” и “Гетерогенные равновесия в биологических жидкостях”. Пособие включает 18 лабораторно-практических (2 час.) занятий и материалы для итогового модульного контроля. К каждому занятию отмечены актуальность темы, конкретные цели, базовые знания и умения, задания для самостоятельной работы во время подготовки студентов к занятию (теоретические вопросы, практическая работа) и материалы для самоконтроля (с вопросами и ответами).

## Содержание

### Модуль “Основы медицинской химии”

Смысловой модуль 1. Гомогенные равновесия в биологических жидкостях

Тема 1– 2. Техника безопасности работы в лаборатории. Биогенные элементы в медицине и стоматологии.....	4
Тема 3. Способы выражения количественного состава растворов. ....	8
Тема 4. Приготовление растворов с заданным количественным составом.....	13
Тема 5. Кислотно-основное равновесие и рН биологических жидкостей.....	17
Тема 6. Титриметрический анализ. Метод кислотно-основного титрования ....	21
Тема 7. Свойства буферных растворов.....	25
Тема 8. Роль буферных растворов в биосистемах.....	28
Тема 9. Коллигативные свойства растворов.....	32

Смысловой модуль 2. Гетерогенные равновесия в биологических жидкостях

Тема 10. Термодинамические закономерности хода биохимических процессов .....	36
Тема 11. Кинетические закономерности хода биохимических процессов .....	42
Тема 12. Реакции осаждения и растворения. Химическое равновесие .....	49
Тема 13. Комплексные соединения в гетерогенных системах .....	52
Тема 14. Определение электродных потенциалов .....	55
Тема 15. Адсорбционные процессы и ионный обмен в биосистемах. Хроматография .....	62
Тема 16. Получение, очистка и свойства коллоидных растворов .....	68
Тема 17. Коллоидные растворы, их коагуляция. Грубодисперсные системы (аэрозоли, суспензии, эмульсии) .....	72
Тема 18. Физико-химия растворов биополимеров .....	78
Занятие 19. Итоговый контроль усвоения модуля “Основы медицинской химии” Перечень теоретических вопросов к итоговому модульному контролю знаний с дисциплины.....	81
Занятие 20. Итоговый контроль усвоения модуля “Основы медицинской химии”. Контроль практических навыков. Тестовые задания .....	84

Рекомендованная литература.....	85
---------------------------------	----

## Модуль “Основы медицинской химии”

### Содержательный модуль 1. Гомогенные равновесия в биологических жидкостях

#### Тема 1 – 2. Техника безопасности работы в лаборатории. Биогенные элементы в медицине и стоматологии

##### 1. Актуальность темы

Знание электронной структуры и свойств *s*-, *p*-, *d*-элементов объясняет их биологическую роль в организме.

Установление связи между содержанием биогенных элементов в организме человека и их содержанием в окружающей среде дает возможность понять причины и механизмы эндемических заболеваний, их связь с особенностями биогеохимических провинций (районов с природным дефицитом или избытком определенных химических элементов в литосфере). Это раскрывает проблемы загрязнения и очищения биосферы от токсических химических соединений техногенного происхождения.

Знание химии биогенных элементов позволяет изготавливать сплавы и амальгамы золота, серебра и меди и применять их в стоматологической практике. Широко применяются слепочные материалы: зуботехнический гипс, пломбирочные материалы: фосфатные цементы (цинк-фосфатные, бактерицидные, силикофосфатные), цинкполикарбоксилатный, иономерный цементы.

##### 2. Конкретные цели

Трактовать взаимосвязь между биологической ролью биогенных *s*-, *p*-, *d*-элементов и формой их нахождения в организме.

Анализировать взаимосвязь между химическими свойствами соединений биогенных *s*-, *p*-, *d*-элементов и их применением в стоматологической практике.

##### 3. Базовые знания, умения, навыки, необходимые для изучения темы

Знать периодическую систему Д.И. Менделеева, уметь писать электронные формулы химических элементов. Иметь представление о *s*-, *p*-, *d*-элементах и их химических свойствах, владеть навыками проведения качественных реакций.

##### 4. Задания для самостоятельной работы во время подготовки к занятию

#### 4.1 Теоретические вопросы к занятию

1. Биогенные элементы:
  - а) органогены;
  - б) макроэлементы;
  - в) микроэлементы.
2. Электронная структура биогенных *s*-, *p*-, *d*-элементов.
3. Типические химические свойства *s*-, *p*-элементов и их соединений (реакции без изменения степени окисления).

4. Типические химические свойства  $d$ -элементов и их соединений:
  - а) реакции с изменением степени окисления;
  - б) комплексообразование.
5. Биологическая роль биогенных элементов.
6. Связь между местонахождением  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -элементов в периодической системе и их содержанием в организме.
7. Эндемические заболевания, их связь с особенностями биогеохимических провинций (районов с природным дефицитом или избытком определенных химических элементов в литосфере).
8. Применение соединений  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -элементов в стоматологической практике.

#### **4.2. Практическая работа (задание), которое выполняется студентами на занятии.**

##### **1. Ознакомление с правилами техники безопасности при работе в химической лаборатории**

При выполнении лабораторной работы студенты должны придерживаться правил внутреннего распорядка и техники безопасности. Каждый студент после ознакомления с правилами техники безопасности ставит свою подпись в журнале регистрации инструктажей.

##### **2. Ознакомление с правилами исполнения и оформления протоколов лабораторных работ**

Перед каждым лабораторно-практическим заданием студенту необходимо выучить теоретический материал согласно вопросам темы.

При оформлении протокола лабораторной работы в тетради для лабораторных работ необходимо записывать дату, тему и цель занятия, последовательность исполнения работы, результаты опытов, уравнения проведенных реакций, расчеты и выводы.

##### **3. Ознакомление с правилами проведения опытов в качественном анализе**

1. Не разрешается высыпать или выливать неиспользованные реактивы обратно в емкость с целью соблюдения чистоты реактива.

2. Сухие вещества из емкости нужно брать специально предназначенным для этого шпателем.

3. Не оставлять на длительное время реактивы открытыми. Пробки от емкостей следует класть на стол внешней поверхностью вниз. Не допускается путать пробки от разных емкостей.

4. Особое внимание в аналитических исследованиях следует уделять чистоте посуды. Реакции следует проводить лишь в чистой посуде.

5. Необходимо четко придерживаться условий выполнения аналитической реакции, обращать внимание на количество и концентрацию реактивов, указанные в методичке.

6. Опыты с концентрированными кислотами проводить только в вытяжном шкафу.

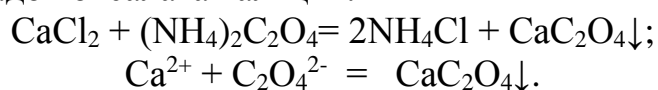
7. Осадок после проведения опыта не оставлять надолго, а сразу растворить в соответствующем реактиве и вымыть посуду.

8. Если в процессе анализа осадок или раствор нужно оставить хотя бы на короткое время, то на посуде, в которой он находится, следует сделать соответствующую надпись.

#### **4. Химические свойства *s*-элементов и их соединений (реакция без изменения степени окисления)**

##### **Качественная реакция на $\text{Ca}^{2+}$**

В пробирку внести 1 мл раствора соли кальция (хлорида или нитрата) и прибавить такое же количество раствора оксалата аммония. Выпадает белый кристаллический осадок оксалата кальция:



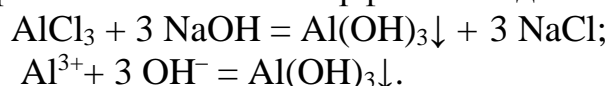
Реакция используется для определения ионов кальция в моче и крови.

Подействовать на осадок сильной минеральной и уксусной кислотами. Написать уравнение реакции растворения осадка в минеральной кислоте в молекулярном и кратком ионном виде. Сделать вывод об условиях открытия катиона кальция действием оксалата аммония.

#### **5. Химические свойства *p*-элементов и их соединений (реакция без изменения степени окисления)**

##### **Качественная реакция на $\text{Al}^{3+}$**

В пробирку налить 1 мл раствора соли алюминия и по каплям прибавить раствор щелочи до образования белого аморфного осадка.



Испытать действие на осадок сильной минеральной кислоты и щелочи.

Написать уравнения реакций растворения осадка в минеральной кислоте и избытке щелочи в молекулярном и кратком ионном виде.

#### **6. Химические свойства *d*-элементов и их соединений:**

##### **а) реакция с изменением степени окисления:**

**Качественная реакция на перманганат-ион. Реакция с перекисью водорода в кислой среде**

В пробирку внести 1 мл раствора перманганата калия, добавить 2-3 капли раствора серной кислоты и 5 капель раствора перекиси водорода с массовой долей  $\text{H}_2\text{O}_2$  10%. Наблюдается обесцвечивание раствора перманганата калия.

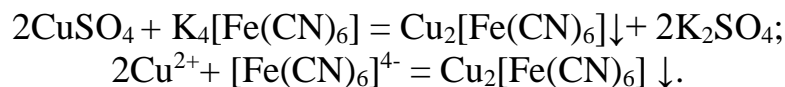
Составить уравнение реакции за схемой:



##### **б) реакция комплексообразования:**

**Качественная реакция на  $\text{Cu}^{2+}$**

В пробирку внести 1 мл раствора соли меди (II) и такое же количество раствора гексацианоферрата (II) калия (желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ ). Наблюдается образование красно-бурого осадка гексацианоферрата (II) меди:



Проверить растворимость осадка в сильных минеральных кислотах и щелочах. Сделать вывод про условия открытия катиона меди (II) в виде гексацианоферрата меди (II).

### 7. Оформление протокола лабораторной работы

Записать в тетрадь необходимые уравнения реакций и выводы к каждому опыту.

### Материалы для самоконтроля

1. Указать, является ли углерод органоеном, который образует структурные компоненты живой клетки:
  - а) является органоеном;
  - б) не является органоеном;
  - в) частично является органоеном.
2. Выбрать электронную конфигурацию атома магния.
  - а)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ;
  - б)  $1s^2 2s^2 2p^6$ ;
  - в)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ;
  - г)  $1s^2 2s^2 2p^7 3s^1$ .
3. Указать характерную степень окисления для *s*-элементов II-A группы в соединениях:
  - а) +2;
  - б) -2;
  - в) +3;
  - г) +1.
4. Указать, почему валентность кислорода, как правило, равняется двум
  - а) потому, что кислород менее электроотрицателен, чем фтор;
  - б) потому, что атом кислорода не имеет *d*-подуровней;
  - в) потому, что кислород проявляет неметаллические свойства;
  - г) потому, что для завершения внешнего энергетического уровня его атому не хватает двух электронов.
5. Указать, какие ионы *p*-элементов V-A группы принимают участие в физиологических процессах организма человека
  - а)  $NO_2^-$ ;
  - б)  $H_2PO_4^-$ ;
  - в)  $SbO^+$ ;
  - г)  $As^{3+}$ .

### Правильные ответы

1. Правильный ответ а).

Особая роль углерода обусловлена свойствами его атома. Связи в его соединениях всегда ковалентны. Атомы углерода в одном и том же соединении

могут играть роль акцептора и донора электронов. С биохимической точки зрения очень важным является то, что все химические связи, которые образует углерод, являются достаточно прочными и одновременно способны легко разрываться (лабильные связи) в биохимических реакциях.

2. Правильный ответ а).

3. Правильный ответ а).

В нормальном состоянии у атомов II-A группы нет неспаренных электронов. Однако при переходе атома в возбужденное состояние один из внешних *s*-электронов перемещается на *p*-подуровень, и появляются два неспаренных электрона, что и определяет характерную для этих элементов степень окисления +2 в их соединениях.

4. Правильный ответ б).

Атом кислорода отличается от атомов других элементов подгруппы отсутствием *d*-подуровня на внешнем энергетическом уровне. Увеличение количества неспаренных электронов возможно только путем перехода одного из электронов на следующий энергетический уровень. Однако такой переход требует очень большой затраты энергии, которая не компенсируется энергией, выделяющейся при образовании новых связей. Поэтому за счет неспаренных электронов атом кислорода может образовывать не более двух ковалентных связей. У серы и других элементов подгруппы число неспаренных электронов в атоме может быть увеличено путем перехода *s*- и *p*-электронов на *d*-подуровень внешнего слоя. Поэтому эти элементы проявляют валентность, равную не только двум, но также 4 и 6.

5. Правильный ответ б).

Дигидрофосфат-ионы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  являются составной частью фосфатной буферной системы крови, мочи, межклеточной жидкости.

### **Тема 3. Способы выражения количественного состава растворов**

#### **1. Актуальность темы**

Растворами являются плазма крови, слюна, желудочный сок, моча и другие жидкости человеческого организма. С образованием растворов связаны процессы усвоения еды и выведения из организма продуктов жизнедеятельности. В форме растворов в организм вводится много лекарственных препаратов. Поэтому врачу необходимы знания о величинах, которые характеризуют количественный состав растворов.

#### **2. Конкретные цели**

Уметь характеризовать количественный состав растворов.



### **3. Базовые знания, умения, навыки, необходимые для изучения темы**

Знать состав растворов и величины, которые характеризуют их количественный состав.

Уметь рассчитывать количество растворенного вещества в растворе определенной концентрации.

### **4. Задания для самостоятельной работы во время подготовки к занятию**

#### **4.1. Теоретические вопросы к занятию:**

1. Состав растворов.
2. Классификация растворов.
3. Величины, которые характеризуют количественный состав растворов.
  - 3.1. Массовая, объемная и молярная доли.
  - 3.2. Молярная концентрация.
  - 3.3. Молярная концентрация эквивалента (деци-, санти-, милли- и микромоли).
  - 3.4. Моляльная концентрация.
  - 3.5. Титр.

#### **4.2. Задание, которое выполняется студентами на занятии**

##### **Задача № 1.**

В воде объемом 0,2л растворили соль массой 0,04кг. Определить массовую долю соли в растворе, если плотность воды равняется 1 кг/л.

##### **Задача № 2.**

Определить массу раствора с массовой долей  $\text{CuSO}_4$  10% и массу воды, которая необходима для приготовления раствора массой 0,5кг с массовой долей  $\text{CuSO}_4$  2%.

##### **Задача № 3.**

Определить молярную концентрацию раствора с массовой долей натрий гидроксида 0,2. Плотность раствора - 1,29 кг/л.

##### **Задача № 4.**

Определить молярную концентрацию эквивалента раствора, образованного при растворении 0,0426кг натрий сульфата в 0,3кг воды, если плотность раствора равна 1,12 кг/л.

##### **Задача № 5.**

Определить моляльную концентрацию раствора калий хлорида, если 0,5кг раствора содержит 0,05кг соли.

### **Материалы для самоконтроля**

### Задача № 1.

В 1л плазмы крови содержится 0,142 моль катионов Натрия. Определить титр плазмы по катиону Натрия.

### Задача № 2.

Водный раствор, полученный растворением глюкозы ( $M = 180$  г/моль) в 95г воды, является изотоническим плазме крови. Определить массовую и молярную доли глюкозы в растворе.

### Задача № 3.

Титр раствора кальций хлорида ( $M = 111$ г/моль), который используется в медицинской практике при аллергических, кожных и других заболеваниях, равен 0,0999 г/мл. Рассчитать молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента кальций хлорида в растворе.

### Задача № 4.

Определить молярную концентрацию 0,85% NaCl.

## Правильные ответы

### Задача № 1.

**Титр (Т)** означает массу растворенного вещества, которое содержится в 1 мл раствора. Массу чаще выражают в граммах (г). Следовательно, имеем:

$$T(Na^+) = \frac{m(Na^+)}{V(\text{раствора})} = \frac{\nu(Na^+) \cdot M(Na^+)}{V(\text{раствора})},$$

где  $m(Na^+)$  – масса катионов Натрия, г,

$V(\text{раствора})$  – объем раствора, мл,

$\nu(Na^+)$  – количество вещества катионов Натрия, моль,

$M(Na^+)$  – молярная масса катиона Натрия, г/моль.

$$T(Na^+) = \frac{0,142 \text{ моль} \cdot 23 \text{ г/моль}}{1000 \text{ мл}} = 3,266 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}.$$

### Задача № 2.

**Массовая доля ( $\omega$ )** – это отношение массы компонента (растворенного вещества) к общей массе системы (раствора, смеси). Это безразмерная величина, которая выражается долями единицы, процентами (доли сотни) и т.д.

$$\omega(\text{глюкозы}) = \frac{m(\text{глюкозы})}{m(\text{раствора})} = \frac{5 \text{ г}}{5 \text{ г} + 95 \text{ г}} = 0,05 = 5\%.$$

**Молярная доля** ( $\chi$ ) – это отношение количества растворённого вещества ( $\nu$  вещества) к общему количеству раствора ( $\nu$  раствора). Она имеет такую же размерность, как и массовая доля.

$$\begin{aligned} \chi(\text{глюкозы}) &= \frac{\nu(\text{глюкозы})}{\nu(\text{глюкозы}) + \nu(\text{H}_2\text{O})} = \\ &= \frac{m(\text{глюкозы}) / M(\text{глюкозы})}{m(\text{глюкозы}) / M(\text{глюкозы}) + m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O})} = \\ &= \frac{5\text{г} / 180\text{г/моль}}{5\text{г} / 180\text{г/моль} + 95\text{г} / 18\text{г/моль}} = \frac{0,0278\text{моль}}{0,0278\text{моль} + 5,28\text{моль}} = \frac{0,0278\text{моль}}{5,3056\text{моль}} = \\ &= 0,00524 \text{ или } 0,524\%. \end{aligned}$$

### Задача № 3.

**Молярная концентрация** вещества, которая обозначается  $C$ , – это отношение количества вещества  $\nu$  к объему раствора  $V$ . Молярная концентрация выражается в моль/л.

$$C_{\text{CaCl}_2} = \frac{\nu_{\text{CaCl}_2}}{V_{\text{раствора}}},$$

где  $\nu$  – количество вещества  $\text{CaCl}_2$ , моль,

$V_{\text{раствора}}$  – объем раствора, л.

Если  $T(\text{CaCl}_2) = 0,0999 \text{ г/мл} = 0,0999 \text{ кг/л}$ , то в 1 л раствора имеем 0,0999 кг соли.

Значит,  $V_{\text{раствора}} = 1 \text{ л}$ ,  $m_{\text{CaCl}_2} = 0,0999 \text{ кг}$ .

$$\text{Тогда } \nu_{\text{CaCl}_2} = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M(\text{CaCl}_2)} = \frac{0,0999 \text{ кг}}{111 \text{ кг/кмоль}} = 9 \times 10^{-4} \text{ кмоль} = 0,9 \text{ моль}.$$

$$\text{Тогда имеем: } C_{\text{CaCl}_2} = \frac{0,9 \text{ моль}}{1 \text{ л}} = 0,9 \text{ моль/л}.$$

**Молярная концентрация эквивалента** вещества, которая обозначается как  $C_{\text{экв}}$  – это отношение количества вещества эквивалента  $\nu_{\text{экв}}$  к объему раствора. Молярная концентрация эквивалента выражается в моль/л.

$$C_{\text{ЭКВ}} = \frac{V_{\text{ЭКВ}}}{V},$$

где  $V_{\text{ЭКВ}}$  – количество вещества эквивалента, моль,  
 $V$  – объем раствора, л.

$$V_{\text{ЭКВ}} = \frac{m}{M_{\text{ЭКВ}}};$$

$$M_{\text{ЭКВ}} = M \cdot f_{\text{ЭКВ}};$$

$$f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{n},$$

где  $n$  – число ионов  $\text{H}^+$  в молекуле кислоты,  
или гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  в молекуле основания,  
или произведение валентности металла на количество атомов металла в молекуле соли.

Эквивалент – это такая часть вещества (реальная или условная), которая в реакции эквивалентна (соответствует) одному молю атомов Гидрогена (катионов), или в окислительно - восстановительных реакциях – одному электрону.

$$C_{\text{ЭКВ CaCl}_2} = \frac{V_{\text{ЭКВ CaCl}_2}}{V};$$

$$V_{\text{ЭКВ CaCl}_2} = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{ЭКВ CaCl}_2}};$$

$$M_{\text{ЭКВ CaCl}_2} = M_{\text{CaCl}_2} \cdot f = M_{\text{CaCl}_2} \cdot \frac{1}{n} = \frac{M_{\text{CaCl}_2}}{n} = \frac{111 \text{ г/моль}}{2} = 55,5 \text{ г/моль};$$

$$V_{\text{ЭКВ CaCl}_2} = \frac{0,0999 \text{ г}}{55,5 \text{ г/моль}} = 0,0018 \text{ моль};$$

$$C_{\text{ЭКВ CaCl}_2} = \frac{0,0018 \text{ моль}}{1 \text{ мл}} = \frac{0,0018 \text{ моль}}{0,001 \text{ л}} = 1,8 \text{ моль/л}.$$

#### Задача № 4.

**Молярная концентрация** вещества, которая обозначается  $C_m$  является отношением количества вещества к массе растворителя.

$$C_m = \frac{\nu_{\text{вещества}}}{m_{\text{растворителя}}},$$

где  $\nu$  – количество вещества, моль,  
 $m$  – масса растворителя, кг.

0,85% раствор содержит 0,85 г соли в 100 г раствора.

$$\nu_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}} = \frac{0,85\text{г}}{58,5\text{г/моль}} = 0,0145\text{моль};$$

$$m_{H_2O} = m_{\text{растворителя}} - m_{\text{соли}} = 100\text{г} - 0,85\text{г} = 99,15\text{г} = 0,09915\text{кг};$$

$$C_{m\ NaCl} = \frac{0,0145\text{моль}}{0,09915\text{кг}} = 0,146\text{моль/кг}.$$

## **Тема 4. Приготовление растворов с заданным количественным составом**

### **1. Актуальность темы**

Растворы с молекулярным и ионным характером дисперсности растворенного вещества – истинные растворы – важнейшая составная часть биологических жидкостей. Водные растворы электролитов и низкомолекулярных веществ обеспечивают постоянное осмотическое давление, активную реакцию среды, буферные свойства жидкостей организма, регулируют величины мембранных потенциалов, активность ферментов и т.п.

Нарушение состава растворов в организме вызывает разные болезни. Поэтому знание теории растворов, а также методики их приготовления дает возможность применять растворы с целью лечения разных болезней.

### **2. Конкретные цели**

Знать теорию растворов и уметь готовить растворы с заданным количественным составом.

### **3. Базовые знания, умения, навыки, необходимые для изучения темы**

Знать величины, которые характеризуют количественный состав растворов, уметь вычислять концентрацию растворов, иметь навыки взвешивания веществ на теххимических и аналитических весах.

**4. Задания для самостоятельной работы во время подготовки к занятию**

#### **4.1. Теоретические вопросы к занятию:**

1. Растворы в жизнедеятельности.
2. Энтальпийный и энтропийный факторы растворения и их связь с механизмом растворения.
3. Растворимость газов в жидкостях и ее зависимость от разных факторов. Закон Генри-Дальтона.
4. Влияние электролитов на растворимость газов (закон Сеченова). Растворимость газов в крови. Кессонная болезнь.
5. Растворимость жидкостей и твердых веществ. Распределение веществ между двумя жидкостями, которые не смешиваются. Закон распределения Нернста, его значение в явлении проницаемости биологических мембран.
6. Приготовление растворов заданного состава.

## **4.2. Практическая работа (задание), которая выполняется студентами на занятии**

### **1. Приготовление раствора из фиксанала**

Для приготовления раствора из фиксанала необходимо содержимое ампулы количественно перенести в мерную колбу и разбавить дистиллированной водой до метки. Перенесение содержимого фиксанала в колбу: ампулу вымыть и промыть дистиллированной водой. В мерную колбу нужного объема (1,0; 0,5; 0,25 л) вставляют воронку диаметром 9-10 см, в которой помещают боек с расширением. Этим бойком пробивают фиксанал с одной стороны, держа фиксанал вертикально. Другим бойком пробивают фиксанал с другой стороны и дают возможность содержимому его пройти сквозь воронку в колбу. Не изменяя положения ампулы, ее осторожно, но тщательным образом промывают дистиллированной водой. Объем воды должен не менее чем в шесть раз превышать объем фиксанала. После растворения содержимого ампулы объем жидкости в колбе доводят дистиллированной водой до метки. Готовый раствор тщательным образом перемешивают.

### **2. Приготовление растворов заданной концентрации по рассчитанной навеске**

Каждый студент получает у преподавателя карточку с индивидуальным заданием: приготовить раствор лекарственного препарата определенной концентрации с объяснением применения его в медицинской практике. Сначала выполняет необходимые расчеты, а потом, с разрешения преподавателя, готовит раствор.

Приготовление раствора массовой концентрации. Рассчитанную навеску вещества взвесить на технохимических весах, перенести ее в любую немерную посуду и прибавить рассчитанное количество воды. Готовый раствор перемешать до растворения навески.

Приготовление растворов молярной концентрации и молярной концентрации эквивалента. Рассчитанную навеску взвесить на аналитических весах (жидкие вещества отбирают пипеткой), количественно перенести в мерную колбу нужного объема (в колбу перед этим внести небольшой объем

дистиллированной воды). Навеску сначала растворить в воде, а потом долить в колбу дистиллированную воду до метки. Готовый раствор перемешать.

### **3. Оформление протокола лабораторной работы**

Сделать в тетради необходимые расчеты и описать порядок приготовления раствора согласно индивидуальному заданию.

#### **Материалы для самоконтроля**

1. Почему при растворении аммоний нитрата в воде раствор имеет температуру меньше, чем воздух, а при растворении сульфатной кислоты - намного больше?

2. Почему водолаз из больших глубин должен подниматься постепенно, медленно, а не быстро?

3. Для определения концентрации ионов Калия в слюне методом пламенной фотометрии нужно приготовить 0,25л раствора, который содержит 0,04 ммоль/л катиона Калия и 0,64ммоль/л катиона Натрия.

Как приготовить такой раствор из раствора (1) калий хлорида ( $C_1(K^+) = 1$  ммоль/л) и раствора (2) натрий хлорида ( $C_2(Na^+) = 2$  ммоль/л)?

4. Какой объем раствора с массовой долей сульфатной кислоты 9,3% (плотность 1,06г/мл) необходимо взять для приготовления 0,05л раствора с молярной концентрацией эквивалента сульфатной кислоты 0,35моль/л?

#### **Правильные ответы**

1. Согласно теории растворов, при растворении имеют место два процесса: разрушение первичной структуры (кристаллической, аморфной, надмолекулярной) и образование сольватов - неустойчивых соединений, продуктов распада с молекулами растворителя (для воды такие соединения называются гидратами). Первый процесс является эндотермическим, то есть проходит с поглощением энергии, а второй - экзотермическим (проходит с выделением энергии). Растворение аммоний нитрата сопровождается снижением температуры. Это значит, что разрушение кристаллической структуры требует больше энергии, чем выделяется при образовании гидратов. А при растворении сульфатной кислоты, наоборот, выделяется намного больше энергии при образовании гидратов, чем в первом процессе.

2. Если водолаз работает на значительной глубине, то растворимость азота воздуха, которым он дышит, у него в крови возрастает. Это связано с тем, что с увеличением глубины повышается и давление. А, как известно, растворимость газов с повышением давления растет. Когда водолаза поднимать на поверхность без необходимой постепенности, то азот начинает выделяться с такой скоростью, которая может вызывать разрыв сосудов или их закупорку. В литературе приведены случаи гибели водолазов от кессонной болезни.

3. Определяем количество вещества катионов Калия и Натрия в 0,25л раствора:

$$v_{K^+} = C_{K^+} \cdot V = 0,04 \text{ ммоль/л} \cdot 0,25 \text{ л} = 0,01 \text{ ммоль};$$

$$v_{Na^+} = C_{Na^+} \cdot V = 0,64 \text{ ммоль/л} \cdot 0,25 \text{ л} = 0,16 \text{ ммоль}.$$

Определяем объемы растворов (1) та (2):

$$V_1 = \frac{v_{K^+}}{C_{1K^+}} = \frac{0,01 \text{ ммоль}}{1 \text{ ммоль/л}} = 0,01 \text{ л} = 10 \text{ мл};$$

$$V_2 = \frac{v_{Na^+}}{C_{2Na^+}} = \frac{0,16 \text{ ммоль}}{2 \text{ ммоль/л}} = 0,08 \text{ л} = 80 \text{ мл}.$$

Для приготовления 0,25 л нужного раствора нужно отобрать пипеткой 10 мл раствора (1) и 80 мл раствора (2), перенести эти объемы в мерную колбу емкостью 0,25 л, довести уровень раствора дистиллированной водой до метки. Готовый раствор перемешать.

4. Определяем количество вещества эквивалента кислоты, содержащейся в растворе, который нужно приготовить:

$$v_{\text{экв } H_2SO_4} = C_{\text{экв } H_2SO_4} \cdot V = 0,35 \text{ моль/л} \cdot 0,05 \text{ л} = 0,0175 \text{ моль}.$$

Определяем массу кислоты:

$$m_{H_2SO_4} = v_{\text{экв } H_2SO_4} \cdot M_{\text{экв } H_2SO_4} = 0,0175 \text{ моль} \cdot 49 \text{ г/моль} = 0,8575 \text{ г}.$$

Определяем массу раствора кислоты, которую необходимо взять для приготовления заданного раствора:

$$m_{\text{раствора}} = \frac{m_{H_2SO_4} \cdot 100\%}{\omega_{H_2SO_4}} = \frac{0,8575 \text{ г} \cdot 100\%}{9,3\%} = 9,22 \text{ г}.$$

Рассчитываем объем этого раствора:

$$V = \frac{m_{\text{раствора}}}{\rho} = \frac{9,22 \text{ г}}{1,06 \text{ г/мл}} = 8,7 \text{ мл}.$$

Следовательно, для приготовления 0,05 л раствора с молярной концентрацией эквивалента сульфатной кислоты 0,35 моль/л нужно взять пипеткой 8,7 мл раствора сульфатной кислоты с массовой долей 9,3%, перенести в мерную колбу вместимостью 50 мл и довести объем раствора в колбе дистиллированной водой до метки.

## Тема 5. Кислотно-основное равновесие и рН биологических



## **жидкостей**

### **1. Актуальность темы**

Биологические жидкости организма - кровь, лимфа, желудочный сок, моча, слюна и др. имеют разные значения рН в норме. рН биологических жидкостей влияет на активность ферментов и гормонов, которые регулируют биохимические превращения в соответствующих клетках, тканях, органах. Изменение состава биологических жидкостей, в том числе, показателя рН, характеризует нарушение функций органов. Изменение рН крови нарушает структуру и функции ферментов и гормонов, что нарушает регуляцию обмена веществ, вызывает накопление недоокисленных токсичных продуктов, отравление и может привести к смерти. Определение рН позволяет обнаружить различные виды патологии, правильно установить диагноз и обоснованно проводить профилактические и лечебные мероприятия.

В биологии, медицине и фармации широко применяется потенциометрический метод определения рН, который имеет ряд преимуществ в сравнении с индикаторным; он более точен (дает возможность измерять рН с точностью до 0,02 - 0,05) а также дает возможность измерять рН многокомпонентных систем и окрашенных растворов.

### **2. Конкретные цели**

Делать выводы относительно кислотности биологических жидкостей на основании водородного показателя.

### **3. Базовые знания, умения, навыки, необходимые для изучения темы**

Понятие о кислой, нейтральной и щелочной средах. Шкала рН. Понятие о гидролизе солей.

### **4. Задание для самостоятельной работы во время подготовки к занятию**

#### **4.1. Теоретические вопросы к занятию:**

1. Равновесие в растворах электролитов. Закон разведения Оствальда.
2. Диссоциация воды. Ионное произведение воды . рН биологических жидкостей.
3. Типы протолитических реакций. Реакции нейтрализации, гидролиза и ионизации.
4. Гидролиз солей.
5. Степень гидролиза, зависимость его от концентрации и температуры.
6. Константа гидролиза.

#### **4.2. Практическая работа (задание), которая выполняется студентами на занятии Определение рН биологических жидкостей**

Определение рН потенциометрическим методом проводится на иономере ЭВ-74.

### 1. Подготовка прибора к работе

В начале работы необходимо ознакомиться с паспортом и инструкцией к прибору.

Порядок подготовки иономера к работе:

- нажать кнопки “t” и “ 1 - 19” и включить прибор (предварительно подключив его к сети); прогреть в течение 30 мин.;
- собрать гальваническую цепь из рабочего (измерительного) и вспомогательного (сравнительного) электродов:
- измерительным является стеклянный электрод ЭСЛ-43-07 с водородной функцией ;
- вспомогательным является хлорсеребряный электрод с постоянным значением потенциала ( $0,201 \pm 0,003$  В);
- электроды закрепить в держателе над специальным столиком для раствора и подключить в соответствующие гнезда на задней панели прибора.

Иономер настроен по контрольным буферным растворам по методике, которая прилагается в инструкции к прибору.

### 2. Определение рН биологических жидкостей

Определение рН биологических жидкостей проводится в такой последовательности:

- в химический стаканчик с биологической жидкостью погрузить электроды - образовать гальваническую цепь;
- нажать кнопки “анионы/катионы”, “рХ”, из общего диапазона “ -1- 19”.
- кнопку “Х/Х” оставить не нажатой, что отвечает измерению концентрации одновалентных ионов;
- определить приблизительное значение рН по шкале общего диапазона;
- нажать кнопку одного из поддиапазонов, который содержит приблизительное значение рН, и определить точное значение рН по шкале, которая соответствует этому диапазону.

### 3. Обработка результатов и оформление протокола лабораторной работы

1) Точное значение рН биологической жидкости занести в таблицу 5.

Таблица 5

№ измерения	Вид биологической жидкости	рН	$a_{H^+}$ , моль/л	K(H <sub>2</sub> O)	$a_{OH^-}$ , моль/л	рОН	Вид среды
1							
2							
3							

2) По точным значениями рН для каждой биологической жидкости вычислить активность катионов водорода  $a_{H^+}$  :

$$pH = -\lg a_{H^+}$$

3) Поскольку для каждого раствора (соответственно и для биологической жидкости) значения ионного произведения воды  $K(H_2O)$  является постоянным, находим активность гидроксид - ионов по формуле:

$$K(H_2O) = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 10^{-14},$$
$$a_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{a_{H^+}}.$$

4) Рассчитать значение рОН по формуле:

$$pOH = -\lg a_{OH^-}.$$

5) Результаты всех расчетов занести в таблицу.

б) По величине рН сделать вывод о характере среды в соответствующей биологической жидкости.

### Материалы для самоконтроля

1. Указать, как связаны между собой значения рН и рОН в растворе:

- а)  $pH = pOH$ ;                      в)  $pH \cdot pOH = 7$ ;  
б)  $pH + pOH = 14$ ;                г)  $pH / pOH = 1$ .

2. Объяснить, как может влиять изменение рН биологической жидкости на физиологические процессы:

- а) зависит от вида биологической жидкости;  
б) при увеличении рН скорость процессов возрастает;  
в) при увеличении рН скорость процессов уменьшается, а при снижении рН скорость растет;  
г) изменение рН может изменить скорость процесса, или совсем его прекратить.

3. Объяснить, почему снижается рН в зоне воспаления:

- а) в зоне воспаления образуются продукты неполного окисления - органические кислоты;  
б) в зоне воспаления резко замедляется отток продуктов метаболизма;  
в) в зоне воспаления подавляется окисление и возрастает восстановление;  
г) в зоне воспаления рН не изменяется, потому что его значение не зависит от направления процессов метаболизма.

4. Выбрать группу солей, которые подвергаются гидролизу при растворении в воде:

- а) натрий хлорид, аммоний сульфат;

- б) калий цианид, натрий карбонат;  
 в) калий нитрат, кальций ацетат;  
 г) аммоний ацетат, натрий сульфат.
5. Выбрать правильное краткое ионное уравнение реакции гидролиза натрий карбоната:  
 а)  $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}^+$ ;      в)  $\text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{NaOH}$ ;  
 б)  $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$ ;      г)  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ .
6. Указать вид среды, которая образуется при растворении цинк сульфата в воде:  
 а) кислая;      в) нейтральная;  
 б) щелочная;      г) в зависимости от концентрации соли.
7. Объяснить зависимость степени гидролиза от температуры и концентрации соли:  
 а) степень гидролиза не зависит от температуры и концентрации;  
 б) степень гидролиза увеличивается при увеличении концентрации и температуры;  
 в) степень гидролиза уменьшается при увеличении концентрации и температуры;  
 г) степень гидролиза уменьшается при увеличении концентрации и увеличивается с ростом температуры.

### Правильные ответы

1. Правильный ответ б).

Поскольку  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ , а  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$ , при логарифмировании уравнения ионного произведения воды имеем:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14};$$

$$\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = \lg 10^{-14};$$

$$\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14;$$

$$\text{или: } -\lg[\text{H}^+] + (-\lg[\text{OH}^-]) = 14; \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

2. Правильный ответ г).

Влияние pH среды на физиологические процессы настолько велико, что уже незначительное изменение pH может заметно изменить скорость процесса, даже совсем его остановить. Это связано с тем, что ферменты являются веществами белковой природы, структура и активность которых в значительной мере зависит от pH. Изменение структуры фермента подавляет его каталитическую активность или приводит к ее исчезновению. Например, фермент амилаза, содержащийся в слюне и ускоряющий расщепление крахмала, наиболее активен при pH 6,7. Активность фермента желудочного сока - пепсина, проявляется при pH 1,5 - 2,5. Изменение pH вызывает инактивацию пепсина и амилазы.

3. Правильный ответ а).

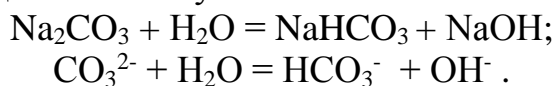
Процесс полного окисления в обычных условиях идет с образованием углекислого газа и воды. В зоне воспаления при поражении тканей наблюдается усиление анаэробного (бескислородного) окисления с образованием органических кислот (молочная кислота и другие), которые снижают рН среды в зоне воспаления.

4. Правильный ответ б).

Только соли, которые образованы сильной кислотой и сильным основанием, не подвергаются гидролизу. Таких солей нет только в ответе б). Во всех остальных они есть (натрий хлорид (а), калий нитрат (в), натрий сульфат (г)).

5. Правильный ответ г).

Натрий карбонат - соль, которая образована сильным основанием и слабой кислотой. Гидролиз идет по аниону:



6. Правильный ответ а).

Цинк сульфат - соль, которая образована сильной кислотой и слабым основанием.

Гидролиз идет по катиону:  $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = (\text{ZnOH})^+ + \text{H}^+$ .

Образование при гидролизе катионов Гидрогена ( $\text{H}^+$ ) уменьшает рН раствора цинк сульфата, среда становится кислой.

7. Правильный ответ г)

## **Тема 6. Титриметрический анализ.**

### **Метод кислотно-основного титрования**

#### **1. Актуальность темы**

Диагностика многих заболеваний прежде всего базируется на данных клинических, биохимических, физико-химических методов анализа. Одним из основных методов химического анализа является титриметрический анализ. Он охватывает и метод нейтрализации в двух его вариантах: алкалометрия и ацидиметрия. Метод нейтрализации применяется для определения кислотности желудочного сока, мочи, других биологических жидкостей, содержания хлоридов в сыворотке крови. В санитарно-гигиеническом анализе метод нейтрализации применяется для исследования питьевой воды, определения кислотности пищевых продуктов. Основные понятия о теории и методах титриметрического

анализа, и методе нейтрализации в частности, необходимы студенту для изучения биохимии, фармакологии, гигиены.

## **2. Конкретные цели**

1. Анализировать принципы титриметрических методов исследования.
2. Анализировать количественное содержимое в растворе кислот и оснований с помощью методов кислотно-основного титрования.

## **3. Базовые знания, умения, навыки, необходимые для изучения темы**

Знать суть реакции нейтрализации.

Иметь навыки использования индикаторов.

Уметь использовать формулы массовой доли, молярной концентрации и молярной концентрации эквивалента для проведения расчетов.

## **4. Задания для самостоятельной работы во время подготовки к занятию**

### **4.1. Теоретические вопросы к занятию:**

1. Основы титриметрического анализа.
2. Методы кислотно-основного титрования.
3. Кислотно-основные индикаторы и принципы их подбора.

### **4.2. Практическая работа (задание), которая выполняется студентами на занятии**

#### **1. Ознакомление с методикой выполнения объемного анализа**

Для получения правильных результатов все операции в объемном анализе следует выполнять очень тщательно. Перед началом работы нужно убедиться в наличии необходимой посуды и ее готовности к работе, внимательно ознакомиться с методикой анализа, приготовить тетрадь для записи результатов.

#### Наполнение бюретки рабочим раствором

Бюретку ополаскивают сначала дистиллированной водой, а затем раствором, которым будут ее заполнять. После этого рабочий раствор наливают в бюретку немного выше нулевой метки. Пузырек воздуха из носика бюретки выгоняют, отогнув слегка носик кверху и надавливая при этом на зажим (или шарик) бюретки. После того, как носик полностью заполнен раствором и вынута воронка, через которую наливали раствор, устанавливают уровень раствора на нулевой метке. Надавливая на зажим, по каплям выпускают раствор из бюретки до тех пор, пока нижняя часть мениска бесцветного раствора или верхняя часть мениска окрашенного раствора не будет на уровне нулевой метки. Проводить отсчет следует всегда так, чтобы глаз находился на одном уровне с мениском.

#### Отмеривание растворов пипетками

Химические пипетки используют, чтобы отобрать точный объем нужного раствора. Сначала пипетку ополаскивают, набирая этот раствор приблизительно до половины. При этом погружают пипетку в раствор почти до дна. Набирают раствор немного выше метки. Верхний конец пипетки быстро зажимают пальцем, пипетку вынимают из раствора. Ослабляя давление пальца, позволяют излишку

раствора вытечь по каплям, чтобы мениск установился точно против метки. Осторожно, следя, чтобы раствор не капал, подносят пипетку к колбе, в которую нужно перенести отмеренный объем раствора. Держа пипетку вертикально, открывают верхний ее конец и дают раствору вытечь (носик пипетки при этом должен касаться внутренней стенки горла колбы). Остаток раствора не выдувают и не вытряхивают.

Раствор, подлежащий титрованию, часто должен содержать и дополнительные компоненты, которые создают определенную среду, или реагируют с определенным веществом, превращая ее в форму, необходимую для титрования. Растворы этих компонентов отмеряют мерными цилиндрами или пипетками.

#### Проведение титрования

Коническую колбу с раствором, подготовленным для титрования, размещают на белой бумаге под носиком бюретки. Кончик носика должен находиться на уровне горла колбы. Надавливая большим и указательным пальцами левой руки на зажим (или шарик), выливают раствор в колбочку небольшими порциями. Правой рукой осторожно встряхивают колбу для быстрого перемешивания раствора. О приближении конца титрования свидетельствует то, что в месте падения капли рабочего раствора жидкость в колбе приобретает характерное для конца титрования окрашивание. Тогда рабочий раствор начинают добавлять по одной капле. После стойкого изменения окраски титрование прекращают и определяют объем рабочего раствора, израсходованного на титрование. Титрование проводят не менее трех раз.

## **2. Определение массовой доли уксусной кислоты**

С помощью пипетки отобрать 10,0 мл раствора уксусной кислоты и перенести в коническую колбу емкостью 50 - 100 мл, прибавить 2 - 3 капли фенолфталеина и титровать из бюретки рабочим раствором натрий гидроксида до появления бледно-розовой окраски. Определить (по шкале бюретки) объем рабочего раствора щелочи, израсходованного на титрование.

Повторить титрование еще дважды и из полученных результатов рассчитать среднее арифметическое значение объема NaOH  $V_{cp}(\text{NaOH})$ :

$$V_{cp}(\text{NaOH}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где  $V_1, V_2, V_3$  – объемы раствора NaOH в параллельных титрованиях, мл.

Расчет массовой доли уксусной кислоты:

1) найти молярную концентрацию эквивалента уксусной кислоты в растворе:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V_{cp}(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

где  $C(\text{NaOH})$  - молярная концентрация раствора NaOH, моль/л

$V$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) - объем раствора уксусной кислоты, который был взят для титрования, мл;

2) найти массу уксусной кислоты в одном литре раствора:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V,$$

где  $M_{\text{экв}}(\text{CH}_3\text{COOH})$  – молярная масса эквивалента  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , г/моль,

$V = 1$  л - объем раствора кислоты;

3) найти массовую долю уксусной кислоты в навеске (навеска- это определенная масса концентрированной уксусной кислоты, из которой готовился 1л исследуемого раствора.):

$$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot 100\%}{m(\text{навески})}.$$

### 3. Оформление протокола лабораторной работы

Сделать в тетради необходимые расчеты и вывод.

#### Материалы для самоконтроля

1. Выбрать группу веществ, содержимое которых может быть определено в растворе методом алкалиметрии:
  - а)  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;
  - б)  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ;
  - в)  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ;
  - г)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ .
2. Выбрать индикатор, с помощью которого можно определить концентрацию сильной кислоты в растворе алкалиметрическим титрованием:
  - а) фенолфталеин (8,2 - 10,0);
  - б) метиловый оранжевый (3,0 - 4,4);
  - в) лакмус (4,4 - 6,2);
  - г) метиловый красный (4,2 - 6,2).
3. Выбрать индикатор, который может быть применен для определения содержания веществ, которые создают в биологической жидкости слабокислую реакцию среды, если скачок на кривой алкалиметрического титрования составлял 7,5- 10,5 рН (в скобках указаны интервалы перехода окраски индикаторов):
  - а) фенолфталеин (8,2 - 10,0);
  - б) метиловый оранжевый (3,0- 4,4);
  - в) метиловый красный (4,4 - 6,2);
  - г) нафтилфталеин (7,4 - 8,6).
4. Выбрать группу кислот, растворы которых применяют как рабочие в методе ацидиметрии:
  - а)  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
  - б)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
  - в)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ;
  - г)  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



5. На титрование 25,0 мл раствора аммиака израсходовано 25,05 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента HCl 0,1244 моль/л. Определить массу аммиака в 1 л раствора.

### Правильные ответы

1. Правильный ответ б).  
Методом алкалометрии можно определить в растворе или в биологической жидкости сильные и слабые кислоты, кислые соли и вещества с кислой реакцией среды.
2. Любой из приведенных индикаторов, так как интервал перехода окраски всех этих индикаторов лежит в пределах скачка pH на кривой титрования сильной кислоты.
3. Правильный ответ а)  
Только фенолфталеин имеет интервал перехода окраски, который лежит в пределах скачка pH на кривой титрования, поэтому он обеспечит фиксацию точки эквивалентности с наименьшей погрешностью.
4. Правильный ответ г).  
Рабочие растворы в ацидиметрии – это растворы сильных кислот, применение которых обеспечивает большой скачок на кривой титрования и возможность использования большинства кислотно-основных индикаторов с интервалом перехода окраски в кислой среде.
5. Определяем молярную концентрацию эквивалента раствора аммиака:

$$C(\text{NH}_3) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NH}_3)} = \frac{0,1244 \text{ моль/л} \cdot 25,05 \text{ мл}}{25 \text{ мл}} = 0,1246 \text{ моль/л}.$$

Определяем массу аммиака в 1 л раствора:

$$m = C(\text{NH}_3) \cdot M(\text{NH}_3) = 0,1246 \text{ моль/л} \cdot 17 \text{ г/моль} = 2,12 \text{ г/л}.$$

## Тема 7. Свойства буферных растворов

### 1. Актуальность темы

Одним из важнейших аспектов гомеостаза организма человека является поддержание постоянного значения pH, которое осуществляется буферными системами и физиологическими механизмами. Буферные системы регулируют концентрацию ионов Гидрогена и гидроксид-ионов, а также ход реакций,

которые зависят от величины рН. Знания о буферных системах необходимы при изучении биохимии, физиологии, фармакологии и клинических дисциплин.

## **2. Конкретные цели**

Объяснять механизм действия буферных систем.

## **3. Базовые знания, умения, навыки, необходимые для изучения темы**

Иметь представление о сильных и слабых электролитах, водородном показателе, шкале рН. Уметь определять рН растворов.

## **4. Задания для самостоятельной работы во время подготовки к занятию**

### **4.1. Теоретические вопросы к занятию:**

1. Классификация буферных растворов.
2. Механизмы действия буферных систем.
3. рН буферных растворов (уравнение Гендерсона-Хассельбаха).

### **4.2. Практическая работа (задание), которая выполняется студентами на занятии**

#### **1. Определение влияния разведения на рН буферных растворов**

В первую пробирку налить 6 мл буферного раствора, во вторую – 2 мл этого же раствора и 4 мл дистиллированной воды. В каждую пробирку добавить по 2 капли индикатора метилового красного. Содержимое пробирок перемешать и сравнить окраску.

#### **2. Определение влияния кислоты и щелочи на рН буферного раствора**

В три пробирки налить по 4 мл буферного раствора с известным значением рН. Потом прибавить в одну пробирку 2 капли раствора HCl ( $C = 0,1$  моль/л), в другую - 2 капли раствора NaOH ( $C = 0,1$  моль/л), в третью - 2 капли дистиллированной воды и в каждую – по 2 капли индикатора метилового красного. Растворы перемешать и сравнить окраску.

#### **3. Оформление протокола лабораторной работы**

По результатам наблюдений сделать вывод о влиянии кислот, щелочей и разбавления на рН буферных растворов.

### **Материалы для самоконтроля**

1. Выбрать правильную формулу для расчета рН буферной системы HCN – NaCN:

$$\text{а) } \text{pH} = \text{p}K_{\text{HCN}} + \lg \frac{[\text{NaCN}]}{[\text{HCN}]} ; \quad \text{в) } \text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{HCN}} + \lg \frac{[\text{NaCN}]}{[\text{HCN}]} ;$$

$$\text{б) } \text{pH} = \text{p}K_{\text{HCN}} + \lg \frac{[\text{HCN}]}{[\text{NaCN}]} ; \quad \text{г) } \text{pH} = 14 + \text{p}K_{\text{HCN}} - \lg \frac{[\text{HCN}]}{[\text{NaCN}]} .$$

2. Рассчитать pH буферного раствора, приготовленного из 0,04 л раствора аммиака с концентрацией 0,15 моль/л и 0,02 л раствора аммоний хлорида с концентрацией 0,25 моль/л;  $\text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,74$ .
- а) 4,67;    б) 6,42;    в) 9,33;    г) 10,12.
3. Объяснить, почему при добавлении небольшого количества сильной кислоты к гидрогенкарбонатной буферной системе ее pH практически не изменяется:
- а) повышается степень диссоциации натрий гидрогенкарбоната;
- б) равновесие смещается в сторону образования катионов Гидрогена:
- $$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$$
- в) под воздействием сильных кислот разлагается карбонатная кислота;
- г) сильная кислота заменяется эквивалентным количеством слабой карбонатной кислоты.
4. Указать, от каких факторов зависит pH буферной системы:
- а) от природы слабого электролита (кислоты или основания);
- б) от соотношения концентраций компонентов буферной системы;
- в) от концентрации слабого электролита (кислоты или основания);
- г) от концентрации соли.

### Правильные ответы

1. Правильный ответ а).

Уравнение Гендерсона -Хассельбаха для этой системы будет иметь такой вид:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HCN}} + \lg \frac{[\text{NaCN}]}{[\text{HCN}]} .$$

2. Правильный ответ в).

Приготовленный раствор принадлежит к буферным растворам основного типа.

Для расчета значения его pH используем уравнение:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} - \lg \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 14 - \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} - \lg \frac{\nu(\text{NH}_4\text{Cl})/V(\text{буферного раствора})}{\nu(\text{NH}_4\text{OH})/V(\text{буферного раствора})} = \\ &= 14 - \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} - \lg \frac{\nu(\text{NH}_4\text{Cl})}{\nu(\text{NH}_4\text{OH})} ; \end{aligned}$$

$$\nu(\text{NH}_4\text{Cl}) = C(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot V(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,25 \text{ моль/л} \cdot 0,02 \text{ л} = 0,005 \text{ моль};$$

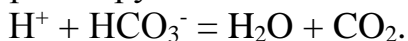
$$\nu(\text{NH}_4\text{OH}) = C(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot V(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,15 \text{ моль/л} \cdot 0,04 \text{ л} = 0,006 \text{ моль};$$

$$\text{pH} = 14 - 4,74 - \lg \frac{0,005}{0,006} = 9,26 - \lg 0,833 = 9,33$$

pH буферного раствора равняется 9,33.

3. Правильный ответ г).

При добавлении сильной кислоты к гидрогенкарбонатному буферному раствору имеет место ее взаимодействие с натрий гидрогенкарбонатом:



При этом сильная кислота замещается эквивалентным количеством слабой карбонатной кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), поэтому pH практически не изменяется.

4. Правильные ответы а) и б).

pH буферной системы зависит от природы слабого электролита (рК) и

соотношения компонентов  $\left( \lg \frac{[\text{соли}]}{[\text{кислоты}]} \text{ или } \lg \frac{[\text{соли}]}{[\text{основания}]} \right)$

## Тема 8. Роль буферных растворов в биосистемах

### 1. Актуальность темы

Жидкости живого организма – кровь, моча, внутриклеточная жидкость, лимфа и другие содержат буферные системы для поддержания постоянного уровня pH. При многих заболеваниях наблюдается смещение pH или в кислую область (ацидоз), или в щелочную (алкалоз). Известно, что длительное смещение pH крови на 0,3-0,4 единицы pH может привести к смерти больного. Поэтому буферная емкость является очень важной характеристикой буферной системы или совокупности систем, потому что характеризует способность к нейтрализации веществ, которые могут изменить величину pH. Для точного определения буферной емкости применяется потенциометрический метод, который дает возможность четко зафиксировать изменение pH.

### 2. Конкретные цели

Объяснять роль буферных систем в поддержании кислотно-основного равновесия в биосистемах.

### 3. Базовые знания, умения, навыки, необходимые для изучения темы

Знать классификацию и механизмы действия буферных систем. Характеризовать шкалу pH и знать нормы pH биологических жидкостей организма. Уметь определять pH растворов потенциометрическим методом.

**4. Задание для самостоятельной работы во время подготовки к занятию**

#### 4.1. Теоретические вопросы к занятию:

1. Буферные системы крови:
  - а) гидрогенокарбонатная (бикарбонатная) буферная система;
  - б) фосфатная буферная система;
  - в) белковые буферные системы.
2. Буферная емкость и факторы, от которых она зависит.
3. Понятие о кислотно-основном состоянии (КОС) крови.

#### 4.2. Практическая работа, которая выполняется студентами на занятии

Потенциометрическое определение буферной емкости сыворотки крови проводится на приборе иономере, который предварительно настроен по стандартным буферным растворам.

##### 1. Подготовка прибора к работе:

- нажать кнопки “t” и “-1- 19”. Прогреть прибор в течение 30 минут;
- собрать гальваническую цепь из электрода определения и электрода сравнения.

Электродом определения является стеклянный электрод с функцией  $H^+$ , электродом сравнения (вспомогательным) – хлорсеребряный электрод (ЭВЛ-ИМ) с постоянным значением потенциала 0,201В. Электроды подключить в соответствующие гнезда на задней панели прибора;

- установить электроды в специальный держатель над магнитной мешалкой. Титрование проводить в стаканчике вместимостью 50 мл, где находится магнитная мешалка для перемешивания;
- нажать кнопки “анионы/катионы”, “pX” и кнопку диапазона рН “4 - 9”.

##### 2. Определение буферной емкости по кислоте ( $B_k$ )

Пипеткой отобрать 20 мл сыворотки крови, перенести в стаканчик с магнитной мешалкой. Бюретку заполнить титрованным раствором хлоридной кислоты. Определить первичное значение  $pH_0$ . При перемешивании прибавить раствор кислоты до изменения рН на единицу. Определить на приборе точное значение  $pH_1$ , которое установилось, а по бюретке - точный объем израсходованной кислоты.

Буферную емкость рассчитать по формуле:

$$B_k = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl)}{V(\text{сыворотки}) \cdot |pH_1 - pH_0|},$$

где  $C(HCl)$  - молярная концентрация эквивалента раствора хлоридной кислоты моль/л ,

$V(HCl)$  - объем раствора хлоридной кислоты, мл

$V(\text{сыворотки})$  - объем сыворотки крови, мл

$|pH_1 - pH_0|$  - разница значений рН по абсолютной величине.

### 3. Определение буферной емкости по щелочи ( $B_{щ}$ )

Отобрать пипеткой 20 мл сыворотки крови. Бюретку заполнить титрованным раствором натрия гидроксида. Титрование проводить аналогично предыдущему. Определить новое значение  $pH_1$  сыворотки крови и израсходованный объем раствора натрия гидроксида. Выполнить расчет по формуле:

$$B_{щ} = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{сыворотки}) \cdot |pH_1 - pH_0|},$$

где  $C(\text{NaOH})$  - молярная концентрация эквивалента раствора натрия гидроксида моль/л

$V(\text{NaOH})$  - объем раствора натрия гидроксида, мл

$V(\text{сыворотки})$  - объем сыворотки крови, мл

$|pH_1 - pH_0|$  - разница значений pH по абсолютной величине.

### 4. Оформление протокола лабораторной работы

Сделать расчеты буферной емкости по кислоте и щелочи, сравнить полученные значения и записать выводы.

### Материалы для самоконтроля

1. Выбрать группу буферных систем, в которую входят только буферные системы организма человека:
  - а) ацетатная, гидрогенкарбонатная, фосфатная;
  - б) белковая, фосфатная, аминокислотная;
  - в) аммонийная, ацетатная, фосфатная;
  - г) гидрогенкарбонатная, фосфатная, аммиачная.
2. Объяснить, на чем основывается механизм буферного действия фосфатной буферной системы:
  - а) на том, что фосфатная кислота является электролитом средней силы;
  - б) на том, что соли, образующие фосфатную буферную систему, полностью диссоциируют на ионы;
  - в) на том, что дигидрогенфосфат-ион диссоциирует, как слабая кислота;
  - г) на том, что соли, образующие фосфатную буферную систему, подвергаются гидролизу, регулируя тем самым величину pH.
3. Указать, от каких факторов зависит величина буферной емкости:
  - а) концентрация, pH, природа буферной системы;
  - б) концентрация, соотношение компонентов;
  - в) pH, температура;
  - г) температура, соотношение компонентов, природа буферной системы.
4. Объяснить, как называется нарушение кислотно-щелочного равновесия,

возникающее при продолжительном замедленном выдыхании углекислого газа:

- а) респираторный ацидоз;                      в) метаболический ацидоз;  
б) респираторный алкалоз;                    г) метаболический алкалоз.

5. Выбрать пару электродов, из которых можно составить гальваническую цепь для потенциометрического определения буферной емкости:
- а) хлорсеребряный и платиновый;                      в) водородный и хингидронный;  
б) стеклянный и платиновый;                      г) стеклянный и хлорсеребряный.

### Правильные ответы

1. Правильный ответ б).  
Из названных буферных систем лишь ацетатная и аммиачная не являются буферными системами организма человека. Они не входят только в ответ б).
2. Правильный ответ в).  
Фосфатная буферная система состоит из двух кислых солей: дигидрогенфосфата и гидрогенфосфата, которые связаны между собой равновесием:  $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ .  
Следовательно, дигидрогенфосфат-ион  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  является слабой кислотой, а гидрогенфосфат-ион  $\text{HPO}_4^{2-}$  является анионом этой кислоты. Таким образом, система из этих двух солей по механизму действия соответствует системе: слабая кислота, соль слабой кислоты и сильного основания.
3. Правильный ответ б).  
Буферная емкость, как характеристика способности системы сохранять постоянную величину рН при добавлении кислот и щелочей, зависит от концентрации компонентов в буферной системе и от их соотношения. Чем больше концентрация компонентов, тем больше кислот и щелочей может нейтрализовать буферная система без ощутимого изменения рН.
4. Правильный ответ а).  
При длительном замедленном выдыхании  $\text{CO}_2$  кровь будет постепенно обогащаться карбонатной кислотой, что приведет к частичному увеличению кислотности и снижению рН. Это явление называется ацидозом. А поскольку это нарушение связано с дыханием, такой ацидоз называется респираторным.
5. Правильный ответ г).  
Гальваническая цепь должна состоять из электрода определения, потенциал которого будет зависеть от рН, и электрода сравнения, потенциал которого постоянен. Этому правилу отвечает пара электродов: стеклянный и

хлорсеребряный. Стекланный электрод – это электрод определения, а хлорсеребряный электрод – это электрод сравнения.

## **Тема 9. Коллигативные свойства растворов**

### **1. Актуальность темы**

Коллигативные свойства растворов (диффузия, осмос и др.) обуславливают важнейшие аспекты жизнедеятельности организма. Осмотическое давление обуславливает распределение воды и питательных веществ между разными органами и тканями организма. Механизм осмоса зависит от природы мембран. За счет избирательной проницаемости мембран происходит перенос питательных веществ и вывод продуктов метаболизма. Изучение осмотических явлений показало, что внутри клетки осмотическое давление больше, чем во внеклеточной жидкости. Методы осмометрии, криометрии и эбулиометрии используются для исследования биологических жидкостей, определения их осмоляльности, средней молекулярной массы белка и молекулярных масс других физиологически активных соединений.

### **2. Конкретные цели**

Анализировать взаимосвязь между коллигативными свойствами и концентрацией растворов.

### **3. Базовые знания, умения, навыки, необходимые для изучения темы**

Знать теорию растворов. Понятие о концентрации растворов.

Иметь представление о растворах электролитов и неэлектролитов, сильных и слабых электролитах, теории электролитической диссоциации, степени и константе диссоциации.

Иметь представление о строении мембраны.

Уметь схематически изображать явление диффузии, плазмолиза.

### **4. Задания для самостоятельной работы во время подготовки к занятию**

#### **4.1. Теоретические вопросы к занятию:**

1. Коллигативные свойства разведенных растворов неэлектролитов:

а) Относительное снижение давления насыщенного пара растворителя над раствором. Закон Рауля.

б) Повышение температуры кипения и снижение температуры замерзания раствора по сравнению с растворителем. Эбулиометрия и криометрия.

в) Осмос. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Гемолиз и плазмолиз.

2. Коллигативные свойства разведенных растворов электролитов.

Изотонический коэффициент. Гипо-, гипер- и изотонические растворы в медицинской практике.

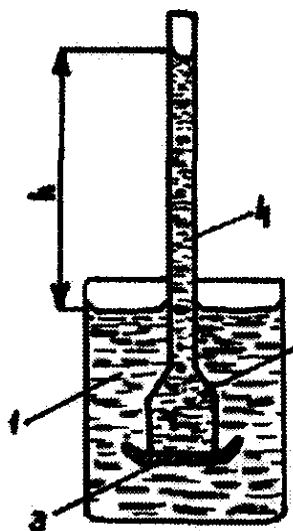


3. Роль осмоса в биологических системах. Осмотическое давление плазмы крови. Онкотическое давление.

#### 4.2. Практическая работа (задание), которая выполняется студентами на занятии

##### 1. Определение осмотического давления

Собрать прибор для наблюдения явления осмоса – простейший осмометр (рис. 1). Он состоит из сосуда с дистиллированной водой (1) и погруженного в него стакана (2). Дном стакана (2) является полупроницаемая мембрана - целлофановая пленка (3). В верхнее отверстие стакана (2) вставляется пробка с капилляром (4). Стакан (2) с капилляром (4) заполнить раствором сахарозы с концентрацией 1,5 моль/л, окрашенным для лучшего наблюдения в красный цвет. Заполненный стакан (2) погрузить в сосуд (1) таким образом, чтобы уровни раствора в капилляре и воды в сосуде были одинаковыми.



Вследствие осмоса уровень раствора в капилляре начнет подниматься и остановится при установлении динамического равновесия (когда скорость перехода воды из сосуда (1) в стакан (2) и наоборот станут одинаковыми). Столб жидкости в капилляре создаст дополнительное гидростатическое давление. После этого измерить высоту столба жидкости в капилляре ( $h$ ) относительно уровня дистиллированной воды в сосуде. Рассчитать величину осмотического давления, учитывая, что она равняется гидростатическому давлению столба жидкости:

$$p_{\text{осм}} = p_{\text{гидр}}; p_{\text{гидр}} = \rho \cdot g \cdot h,$$

Рис. 1. Осмометр

где  $\rho$  - плотность раствора сахарозы,  $\text{кг/м}^3$   
 $g$  - ускорение свободного падения,  $\text{м/с}^2$   
 $h$  - высота столба жидкости в капилляре, м.

Данные опыта занести в таблицу:

$\rho$ , $\text{кг/м}^3$	$g$ , $\text{м/с}^2$	$h$ , м	$p_{\text{осм}}$ , Па
1,14	9,8		

##### 2. Наблюдение явлений гемолиза и плазмолиза эритроцитов

В первую пробирку внести 2 мл 0,9 % раствора хлорида натрия, во вторую – 2 мл 10 % раствора натрия хлорида, в третью – 2 мл дистиллированной воды. В каждую пробирку прибавить по 2 капли крови, перемешать стеклянной палочкой. Поместить на предметное стекло по капле раствора из каждой пробирки, накрыть покровным стеклом. Под микроскопом наблюдать изменение или сохранение формы эритроцитов.



Рис. 2

Определить, какая схема отвечает гемолизу, а какая – плазмолизу эритроцитов и зарисовать их (рис. 2). Определить, какой раствор был гипо-, гипер- и изотоническим крови.

### 3. Оформление протокола лабораторной работы

Зарисовать в тетради строение осмометра. Рассчитать величину осмотического давления и заполнить таблицу.

Зарисовать схемы гемолиза и плазмолиза эритроцитов. Сделать вывод, какой из растворов будет гипо-, гипер- и изотоническим крови.

### Материалы для самоконтроля

1. Что обуславливает величину осмотического давления плазмы крови?
2. В чем суть понятия “изотонический коэффициент Вант-Гоффа”?
3. В чем состоит отличие действия морской воды от речной на глаза ныряльщика?
4. В каком случае первый раствор является гипертоническим по отношению ко второму:
  - а) раствор сахарозы (5 моль/л) и раствор мочевины (5 моль/л);
  - б) раствор глюкозы (1 моль/л) и раствор сахарозы (0,1 моль/л);
  - в) раствор сахарозы (0,1 моль/л) и раствор калий нитрата (0,08 моль/л);
  - г) раствор калий нитрата (0,1 моль/л) и раствор кальций хлорида (0,8 моль/л).
5. Над каким раствором давление насыщенного водяного пара будет максимальным, что приведет к минимальной температуре кипения этого раствора:
  - а) раствор кальций хлорида (0,4 моль/л);
  - б) раствор калий хлорида (1,0 моль/л);
  - в) раствор мочевины (0,4 моль/л);
  - г) раствор сахарозы (1,0 моль/л).
6. При растворении 13г камфары в 400г диэтилового эфира температура кипения повысилась на 0,453 К. Определить молярную массу камфары.

## Правильные ответы

1. Величина осмотического давления плазмы крови обусловлена содержанием электролитов, концентрацией низкомолекулярных неэлектролитов и биополимеров. Решающую роль играют катионы и анионы электролитов. Осмотическое давление крови человека при 37°C достигает величины 770 – 821 кПа. Вклад коллоидных частичек и биополимеров (онкотическое давление) значительно меньше – 3,04 – 4,05 кПа (0,5%). Постоянство осмотического давления в крови человека регулируется путём выделения паров воды при дыхании, работой почек, выделением пота.
2. Изотонический коэффициент Вант-Гоффа позволяет учесть влияние на коллигативные свойства растворов увеличения количества частичек в растворах электролитов, что происходит вследствие их диссоциации. При полной диссоциации (степень диссоциации  $\alpha = 1$ ) из одного моль электролита получается  $n$  моль ионов, которые ведут себя как самостоятельные частички в растворе (для разведенных растворов). Изотонический коэффициент определяется по формуле:  $i = 1 + \alpha (n - 1)$ .
3. Общая концентрация растворенных веществ (прежде всего солей) в глазной ткани является выше, чем их концентрация в пресной воде и ниже, чем в морской воде. При контакте с пресной водой глазная ткань вследствие осмоса “разбухает” (ощущение рези в глазах), а при контакте с морской водой слегка “усыхает” (покраснение глазного яблока).
4. В случае б). Одномолярный раствор глюкозы является гипертоническим по отношению к децимолярному раствору сахарозы, так как содержит большее количество молекул и его осмотическое давление будет большим. В случаях в) и г) надо учесть диссоциацию растворенных солей, которые являются сильными электролитами. В этих случаях первые растворы будут гипотоническими по отношению ко вторым.
5. Над раствором в). Над раствором с концентрацией 0,4 моль/л мочевины давление насыщенного водного пара будет максимальным, потому что количество растворенных частиц в нем будет минимальным.
6. Согласно второму закону Рауля ( $\Delta T_K = K_{\text{еб}} \cdot C_m$ ), повышение температуры кипения раствора ( $\Delta T_K$ ) пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества ( $C_m$ ). Изменим уравнение относительно моляльной концентрации и превратим его в форму, необходимую для расчета молярной массы растворённого вещества:

$$M = \frac{K_{\text{еб}} \cdot m_{\text{р-тв}} \cdot 1000}{\Delta T_K \cdot m_{\text{р-ля}}},$$

где  $M$  – молярная масса камфары, г/моль  
 $K_{\text{еб}}$  – эбулиоскопическая константа растворителя, кг · К / моль  
 $m_{\text{растворы}}$  – масса растворенного вещества, кг  
 $m_{\text{растворителя}}$  – масса растворителя, кг  
 1000 – коэффициент пересчета кг на г.

Для диэтилового эфира:  $K_{\text{еб}} = 2,12$  кг · К / моль.

Проводим расчеты:

$\Delta T_{\text{к}} = 0,453$  К;  $m_{\text{р-ни}} = 0,013$  кг;  $m_{\text{р-ка}} = 0,4$  кг;

$$M = \frac{2,12 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 0,013 \text{кг} \cdot 1000}{0,453 \text{К} \cdot 0,4 \text{кг}} = 152 \text{ г/моль}.$$

Задачи для самостоятельного решения

### Задача № 1

Раствор, который содержит в 500мл воды 18г растворенного вещества, имеет осмотическое давление при 0°С 0,0456 МПа. Рассчитать молярную массу растворенного вещества.

### Задача № 2

Определить температуру замерзания раствора, в котором содержится 1 моль мочевины на каждый килограмм воды.

### Задача № 3

Температура замерзания раствора, содержащего 1,7г цинк хлорида в 0,25л воды, равняется – 0,23°С. Определить изотонический коэффициент этого раствора.

### Задача № 4

Осмотическое давление плазмы крови человека при 37°С составляет 0,77МПа. Какую массу сахарозы надо взять для приготовления 0,5л раствора, изотонического крови?

## Смысловой модуль 2. Гетерогенные равновесия в биологических жидкостях

### Тема 10. Термодинамические закономерности протекания биохимических процессов

#### 1. Актуальность темы

Биоэнергетика изучает превращения энергии, происходящие в организме. Основным источником энергии для организма является химическая энергия продуктов питания. Она расходуется на внутренние процессы: дыхание, кровообращение, метаболизм, секрецию, поддержание постоянной температуры, а также на выполнение внешней работы. Несмотря на целый ряд особенностей энергообмена в организме, теоретической основой биоэнергетики является химическая термодинамика с ее законами и понятиями. А термохимия, как составная часть термодинамики, позволяет определять калорийность продуктов питания, то есть является важной для диетологии и лечебного питания, для установления норм питания людей в зависимости от их энергозатрат. Законы и методы термохимии применяются для изучения тепловых эффектов биохимических реакций.

## **2. Конкретные цели**

Трактовать химические и биохимические процессы с позиции их тепловых эффектов.

Уметь использовать термодинамические функции для оценки направленности процессов, объяснять энергетическое сопряжение в живых системах.

## **3. Базовые знания, умения, навыки, необходимые для изучения темы**

Иметь представление о тепловых эффектах реакций, эндо- и экзотермические реакции.

Знать роль АТФ - основного источника энергии в организме.

Уметь составлять уравнения химических реакций.

Знать суть реакции нейтрализации.

Иметь навыки определения температуры растворов с помощью термометра.

Иметь навыки определения калорийности пищевых продуктов по значениям калорийности белков, жиров, углеводов.

## **4. Задания для самостоятельной работы во время подготовки к занятию**

### **4.1. Теоретические вопросы к занятию:**

1. Химическая термодинамика как наука. Основные понятия:
  - термодинамические системы и их виды;
  - параметры состояния системы (экстенсивные, интенсивные);
  - процессы (обратимые, необратимые).
2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия.
3. Энтальпия. Стандартные теплоты (энтальпии) образования и сгорания веществ.
4. Термохимия. Закон Гесса. Термохимические превращения.
5. Термохимические расчеты и их использование для энергетической характеристики биохимических процессов.
6. Второй закон термодинамики.
7. Энтропия и ее изменение в самопроизвольном процессе.

8. Энергия Гиббса и ее изменение как критерий самопроизвольного протекания химического процесса.

9. Макроэргические соединения. АТФ как универсальный источник энергии для биохимических реакций. Характеристика макроэргических связей.

#### 4.2. Практическая работа (задание), которая выполняется студентами на занятии

##### 1. Определение величины теплового эффекта реакции нейтрализации методом калориметрии

Для измерения тепловых эффектов реакций используют калориметры. В этой работе определения будут проводиться с помощью самого простого калориметра, который состоит из двух фарфоровых стаканов - внутреннего и внешнего, прослойка воздуха между которыми является теплоизолятором. Предположим, что теплота нейтрализации будет расходоваться на нагревание раствора, который образуется при реакции, и внутреннего стакана, масса которого ( $m_{ст}$ ) известна.

Отобрать мерным цилиндром 100 мл раствора NaOH (молярная концентрация 1 моль/л) и вылить во внутренний стакан. Погрузить в этот раствор термометр, выдержать 1 - 2 мин. и определить температуру ( $t_1$ ). Предполагая, что раствор кислоты имеет такую же температуру, отобрать 100 мл раствора HCl (молярная концентрация 1 моль/л) и быстро влить ее в тот же стакан. С помощью термометра определить максимальную температуру раствора, который образовался ( $t_2$ ).

Предполагая, что плотность растворов натрия гидроксида и соляной кислоты одинаковая и равняется 1 г/мл, будем иметь такую массу раствора в стакане:

$$m_p = (V_{NaOH} + V_{HCl}) \cdot \rho = (100 \text{ мл} + 100 \text{ мл}) \cdot 1 \text{ г/мл} = 200 \text{ г.}$$

Значение  $m_{ст}$ ,  $t_1$  и  $t_2$  занести в таблицу 8:

Таблица 8

Параметр	Обозначение	Величина
1. Масса внутреннего стакана	$m_{ст}$	
2. Масса раствора	$m_p$	200 г
3. Теплоёмкость стакана	$C_{ст}$	1,087 Дж/г · град
4. Теплоёмкость раствора	$C_p$	4,1 Дж/г · град
5. Начальная температура	$t_1$	
6. Конечная температура	$t_2$	

Рассчитать сумму теплоёмкостей ( $\Sigma C$ ) стакана и раствора в нем:

$$\Sigma C = C_{ст} \cdot m_{ст} + C_p \cdot m_p, \text{ Дж/град.}$$

Определить количество теплоты, которая выделяется в опыте:

$$q = (t_1 - t_2) \cdot \Sigma C, \text{ Дж.}$$

Определить количество теплоты, которая отвечает взаимодействию 1 моль натрия гидроксида с 1 моль соляной кислоты, учитывая, что в 100 мл раствора NaOH и HCl содержится по 0,1 моль вещества:

$$Q = q \cdot \frac{1}{0,1} \cdot 10^{-3}, \text{ кДж.}$$

## 2. Составление термохимического уравнения реакции нейтрализации

Записать термохимическое уравнение реакции нейтрализации в молекулярной и короткой ионной формах по термодинамической системе знаков тепловых эффектов, учитывая, что  $\Delta H = - Q$ .

## 3. Оформление протокола лабораторной работы

Записать в тетрадь необходимые расчеты по определению теплового эффекта реакции нейтрализации, заполнить таблицу 8, записать термохимическое уравнение реакции нейтрализации в молекулярной и краткой ионной формах.

### Материалы для самоконтроля

1. Указать, в каком случае реакция является эндотермической:
  - а) если энергия продуктов равняется энергии исходных веществ;
  - б) если энергия продуктов больше, чем энергия исходных веществ;
  - в) если энергия продуктов меньше, чем энергия исходных веществ;
  - г) это можно сделать, если известно, выделяется ли теплота и поглощается ли теплота.
2. Выбрать термохимические уравнения экзотермических реакций:
  - а)  $O_2 + 1/2 O_2 = O_3$ ;  $\Delta H = 142 \text{ кДж}$  ;
  - б)  $1/2 O_2 + H_2 = H_2O_{(г)}$ ;  $\Delta H = - 242 \text{ кДж}$  ;
  - в)  $H_2O + 1/2 O_2 = H_2O_2$ ;  $\Delta H = 98,2 \text{ кДж}$  ;
  - г)  $H_2 + 1/2 O_2 = H_2O_{(п)}$ ;  $\Delta H = - 285,8 \text{ кДж}$ .
3. Указать, для которого из веществ стандартная энтальпия образования равняется нулю:
  - а)  $Br_{2(г)}$ ;    б)  $Br_{2(п)}$ ;    в)  $Br_{2(г)}$ ;    г)  $HBr_{(г)}$ .
4. Рассчитать количество теплоты, которая выделяется в реакции
$$C_{(г)} + 2N_2O_{(г)} = CO_{2(г)} + 2N_{2(г)},$$
если вступает в реакцию 22 г азота (I) оксида, а энтальпии образования равняются:
$$\Delta H_{\text{обр}}^0 (N_2O_{(г)}) = 81,55 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H_{\text{обр}}^0 (CO_{2(г)}) = -393,51 \text{ кДж/моль}:$$
  - а) 475,1 кДж;    б) 139,2 кДж;    в) 278,3 кДж;    г) 556,61 кДж.

5. Определить качественную величину (знак) изменения энтропии в реакциях:

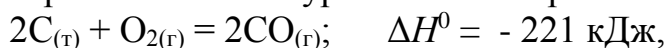
1.  $2C_{(г)} + O_{2(г)} = 2CO_{(г)}$ ;      2.  $2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(г)}$ .  
а) 1.  $\Delta S > 0$ ; 2.  $\Delta S < 0$ ;      в) 1.  $\Delta S > 0$ ; 2.  $\Delta S > 0$ ;  
б) 1.  $\Delta S < 0$ ; 2.  $\Delta S > 0$ ;      г) 1.  $\Delta S < 0$ ; 2.  $\Delta S < 0$ .

6. Рассчитать калорийность 200 г маргарина, который содержит 0,3% белков, 82,3% жиров, 1% углеводов, если при сгорании в организме 1 г белка или 1 г углевода выделяется 17,18 кДж энергии, а при сгорании 1 г жира выделяется 38,97 кДж энергии.

7. Определить условия изменения энтальпии и изменения энтропии реакции, при которых она будет происходить самопроизвольно при любой температуре:

- а)  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ;      в)  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S < 0$ ;  
б)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ;      г)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ .

8. Оценить, при какой температуре будет происходить самопроизвольно процесс, термохимическое уравнение которое имеет вид:



если известны значения стандартных энтропий веществ:

$$S^0(C_{(г)}) = 5,74 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$S^0(O_{2(г)}) = 205,17 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$S^0(CO_{(г)}) = 197,68 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

- а) будет происходить только при стандартной температуре;  
б) будет происходить при любой температуре;  
в) не будет происходить при стандартной температуре;  
г) не будет происходить при любой температуре.

### Правильные ответы

1. Правильный ответ б).

Эндотермической является реакция, которая сопровождается поглощением теплоты, потому энергия продуктов будет больше, чем энергия исходных веществ.

2. Правильный ответ б) и г).

Экзотермические реакции сопровождаются выделением теплоты, следовательно, теплосодержание в системе (энтальпия) уменьшается.

3. Правильный ответ б).

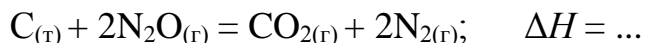
Стандартная энтальпия (теплота) образования ( $\Delta H_{\text{обр}}^0$ ) равняется нулю для простых веществ, если они при стандартных условиях находятся в стойком



состоянии. Простым веществом, из приведенных в ответах, является бром. Но стойким состоянием при стандартных условиях для него является жидкость, следовательно энтальпия только для  $\text{Br}_{2(\text{л})}$  будет равняться нулю.

4. Правильный ответ б).

Запишем термохимическое уравнение реакции:

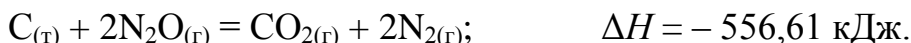


Рассчитаем значение теплового эффекта по следствию закона Гесса, который был использован при решении предыдущей задачи, и значениям стандартных энтальпий образования по условию. Вспомним, что для  $\text{C}_{(\text{т})}$  и  $\text{N}_{2(\text{г})}$  стандартные теплоты образования равняются нулю.

Следовательно, будем иметь:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{утв}}^0 (\text{CO}_{2(\text{г})}) - 2 \cdot \Delta H_{\text{утв}}^0 (\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}) = -393,51 - 2 \cdot (81,55) = -556,61 \text{ (кДж)}.$$

То есть, термохимическое уравнение будет иметь такую полную форму:



Если в реакцию вступает 22 г  $\text{N}_2\text{O}$  (или 0,5 моль, потому что  $M(\text{N}_2\text{O}) = 44$  г/моль), в реакции будет выделяться в четыре раза меньше тепла:

5. Правильный ответ а).

В целом величина энтропии вещества зависит от ее агрегатного состояния и уменьшается в ряду: газ - жидкое вещество - твердое вещество. Для качественной оценки изменения энтропии в химической реакции можно с определенным допущением сравнивать количество моль только газообразного вещества до и после реакции. Чем больше будет количество таких веществ, тем больше будет и величина энтропии.

Применяя такой подход, имеем для первой реакции: в левой части уравнения 1 моль газа, а в правой - 2 моль, следовательно  $\Delta S > 0$ . Во второй реакции справа будет меньше газообразных веществ, чем слева, то есть  $\Delta S < 0$ , потому что всегда

$$\Delta S = \sum S_{\text{продуктов}} - \sum S_{\text{исх. веществ}}$$

6. Находим массу белков, жиров и углеводов в маргарине: Учитывая калорийность 1г белков, жиров и углеводов, находим общую калорийность 200г маргарина:

$$m(\text{белков}) = \frac{200\text{г} \cdot 0,3\%}{100\%} = 0,6\text{г}; \quad m(\text{жиров}) = \frac{200\text{г} \cdot 82,3\%}{100\%} = 164,6\text{г};$$

$$m(\text{углеводов}) = \frac{200\text{г} \cdot 1\%}{100\%} = 2,0\text{г}.$$

Следовательно, при полном окислении 200 г маргарина организм получит 6459,13 кДж энергии.

7. Правильный ответ г).

Как известно, реакция легко происходит самопроизвольно, если выполняется критерий самопроизвольного хода реакций, а именно:  $\Delta G < 0$ . Оценить знак изменения энергии Гиббса можно по знакам изменения энтальпии и изменения энтропии реакции по уравнениям:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Следовательно, для того, чтобы значение  $\Delta G$  было отрицательным независимо от температуры, нужно, чтобы выполнялись условия:  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ .

8. Правильный ответ б).

Поскольку известные величины изменения энтальпии реакции ( $\Delta H = -221$ кДж), нужно рассчитать величину энтропии. Изменение энтропии реакции  $\Delta S^0$  рассчитывается как разность суммы стандартных энтропий продуктов реакции и суммы стандартных энтропий исходных веществ с учетом их коэффициентов:

$$\Delta S = 2 \cdot S^0(\text{CO}_{(г)}) - 2 \cdot S^0(\text{C}_{(г)}) - S^0(\text{O}_{2(г)}) = 2 \cdot 197,68 - 2 \cdot 5,74 - 205,17 = 395,36 - 11,48 - 205,17 = 178,71 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 0,1787 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Теперь определяем изменение энергии Гиббса реакции ( $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ ):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - 298 \cdot \Delta S = -221 - 298 \cdot 0,1787 = -274,25 \text{ (кДж)}.$$

Поскольку  $\Delta G^0 < 0$ , можно сделать вывод, что при стандартной температуре (298 К) реакция будет идти самопроизвольно, но, учитывая, что  $\Delta H^0 < 0$  и  $\Delta S^0 > 0$ , нужно оценить эту реакцию как самопроизвольную, с термодинамической точки зрения, при любой температуре.

## Тема 11. Кинетические закономерности протекания биохимических процессов

### 1. Актуальность темы

Химическая кинетика является основой для изучения скоростей и механизма биохимических реакций. Исследование скоростей биохимических реакций позволяет определить активность ферментов, которая помогает установить правильный диагноз и применять ферменты для лечения болезней. Пользуясь методами химической кинетики, можно определить скорость поступления лекарственных веществ в кровь и выведения их из организма. Знание периода полупревращения необходимо для установления срока пригодности лекарственных средств, скорости накопления в окружающей среде

радионуклидов, пестицидов, других вредных веществ. Методы химической кинетики дают возможность выбрать оптимальные условия для нейтрализации и утилизации вредных выбросов промышленных предприятий, контролировать уровень загрязнения водохранилищ сточными водами и нефтепродуктами, а воздух - отравляющими газами. Изучение теоретических положений химической кинетики позволит студентам усвоить соответствующие разделы биохимии, фармакологии, гигиены.

## **2. Конкретные цели**

Анализировать зависимость скорости реакций от концентрации и температуры.

Интерпретировать зависимость скорости реакций от энергии активации.

Анализировать особенности действия катализаторов и объяснять механизм гомогенного и гетерогенного катализа.

Объяснять механизм действия ферментов и анализировать зависимость скорости ферментативных процессов от концентрации фермента и субстрата.

## **3. Базовые знания, умения, навыки, необходимые для изучения темы**

Уметь составлять уравнения реакций простых и сложных, гомогенных и гетерогенных.

Иметь представление о скорости реакции, энергии активации, катализаторах и катализе.

## **4. Задания для самостоятельной работы во время подготовки к занятию**

### **4.1. Теоретические вопросы к занятию:**

1. Скорость химических реакций. Закон действующих масс для скорости химических реакций. Константа скорости реакции.

2. Порядок реакции. Реакции первого и второго порядка. Реакции нулевого порядка. Период полупревращения.

3. Реакции простые и сложные (обратимые, последовательные, параллельные, сопряженные, цепные). Фотохимические реакции и их роль в жизнедеятельности.

4. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Температурный коэффициент. Особенности температурного коэффициента скорости реакции для биохимических процессов.

5. Энергия активации. Понятие о теории активных столкновений и о теории переходного состояния. Уравнение Аррениуса.

6. Гомогенный и гетерогенный катализ. Особенности действия катализатора. Механизм катализа и его роль в процессах метаболизма.

7. Ферменты как катализаторы биохимических реакций. Зависимость ферментативного действия от концентрации фермента и субстрата, температуры и реакции среды.

### **4.2. Практическая работа (задание), которая выполняется студентами на занятии**

## 1. Определение зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Опыт базируется на реакции образования нерастворимой в воде серы по уравнению:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_3$ .

Используются растворы с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л.

В три колбы (первая серия) налить растворы натрия тиосульфата и дистиллированной воды в соотношениях, которые приведены в таблице 11. В три пробирки (вторая серия) налить по 10 мл раствора серной кислоты. Раствор из пробирки (вторая серия) долить к раствору в колбе (первая серия), определяя время ( $\tau$ ) от момента соединения растворов к моменту образования едва заметного помутнения. Полученные значения занести в таблицу. Рассчитать условную скорость реакции по формуле:

$$v = \frac{1}{\tau}.$$

Таблица 11

Объем растворов, мл		Время $\tau$ , с	Условная скорость реакции $v$ , с <sup>-1</sup>
Первая серия	Вторая серия		
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	
10	20	10	
20	10	10	
30	–	10	

Сделать вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость гомогенной реакции.

## 2. Определение влияния температуры на скорость реакции

Опыт также базируется на реакции образования нерастворимой в воде серы по уравнению:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_3$ .

Используются растворы с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/л.

В три сухих пробирки налить по 5 мл раствора серной кислоты (первая серия растворов). В три других пробирки - по 5 мл раствора натрия тиосульфата (вторая серия). Определить температуру растворов термометром (она одинакова для обоих растворов). Слить вместе раствор первой серии и раствор второй серии и определить время до образования едва заметного помутнения. Остальные подготовленные пробирки обеих серий нагреть на водяной бане сначала до температуры, на 10°С превышающую начальную. Опять слить два раствора обеих серий и определить время до образования помутнения. Последние две пробирки нагреть до температуры, еще на 10° выше. Слив их содержимое, в третий раз определить время до образования помутнения.

Все результаты занести в таблицу 12 и подсчитать условную скорость реакции для каждой температуры.

Температура $t, ^\circ\text{C}$	Время $\tau, \text{с}$	Условная скорость реакции $\nu, \text{с}^{-1}$

Сделать вывод о том, как зависит условная скорость реакции от температуры.

### 3. Каталитическое восстановление ферум (III) тиоцианата

В две пробирки налить по 3 мл раствора  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ . В одну пробирку прибавить 2 капли раствора  $\text{CuSO}_4$ , а затем в обе пробирки - по 3 мл раствора натрия тиосульфата. Сравнить скорость обесцвечивания растворов в пробирках и сделать вывод, какое вещество является катализатором и какой это вид катализа. Уравнять уравнение реакции:



### 4. Разложение гидроген пероксида

К 2 мл раствора гидроген пероксида прибавить небольшое количество порошка  $\text{PbO}_2$  или  $\text{MnO}_2$ . Наблюдать бурное выделение кислорода. Написать уравнение реакции каталитического разложения гидроген пероксида. Сделать вывод о том, какое вещество является катализатором и какой это вид катализа.

### 5. Оформление протокола лабораторной работы

Записать в тетрадь необходимые уравнения реакций, заполнить таблицы 11 и 12, записать уравнения реакций и выводы к каждому из опытов.

### Материалы для самоконтроля

- Выбрать из приведенных реакций те, которые являются гетерогенными:
  - $2 \text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2 \text{CO}_{2(г)}$ ;
  - $\text{S}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} = \text{SO}_{2(г)}$ ;
  - $2 \text{Na}_{(т)} + \text{Cl}_{2(г)} = 2\text{NaCl}_{(т)}$ ;
  - $\text{Na}_2\text{CO}_{3(т)} + \text{SiO}_{2(г)} = \text{Na}_2\text{SiO}_{3(т)} + \text{CO}_{2(г)}$ .

а) 1, 2, 3;    б) 2, 3, 4;    в) 1, 3, 4;    г) 1, 2, 4.
- Указать, от каких факторов зависит константа скорости реакции:
  - от температуры и концентрации;
  - от природы реагирующих веществ и их концентрации;
  - от природы реагирующих веществ и температуры;
  - от природы реагирующих веществ, температуры и концентрации.
- Выбрать правильное кинетическое уравнение для прямой реакции:



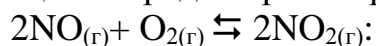
а)  $v = k \cdot [\text{CaCO}_3]$ ; б)  $v = k \cdot [\text{CaO}] \cdot [\text{CO}_2]$ ; в)  $v = k \cdot [\text{CO}_2]$ ; г)  $v = k$ .

4. Определить, как изменится скорость прямой реакции  $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ , если уменьшить реакционный объем в 3 раза:

а) уменьшится в 9 раз; в) уменьшится в 27 раз;

б) увеличится в 9 раз; г) увеличится в 27 раз.

5. Указать величину общего порядка прямой реакции:



а) 5; б) 3; в) 2; г) 1.

6. Рассчитать, во сколько раз вырастет скорость реакции при повышении температуры от 20°C до 70°C, если температурный коэффициент скорости реакции равняется 3:

а) 15; б) 81; в) 243; г) 729.

7. Объяснить, почему при введении катализатора в систему изменяется скорость реакции:

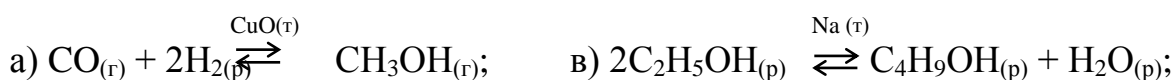
а) образуются продукты реакции;

б) повышается температура системы;

в) снижается энергия активации реакции;

г) изменяются концентрации реагирующих веществ.

8. Выбрать из приведенных уравнений реакций уравнения гетерогенного катализа:



9. Указать, в чем суть избирательности (специфичности) действия ферментов:

а) в способности ускорять только определенную конкретную реакцию;

б) в способности ускорять реакции данного типа (окисления, гидролиза, присоединения);

в) в способности ускорять любую реакцию данного субстрата;

г) в способности ускорять все реакции, которые происходят при определенном значении pH.

10. Объяснить отличие последствий значительного повышения температуры для активности неорганических катализаторов и ферментов:

а) активность неорганических катализаторов преимущественно увеличивается, а ферментов - уменьшается;

б) активность неорганических катализаторов преимущественно увеличивается, а ферментов - прекращается;

в) активность и неорганических катализаторов и ферментов увеличивается;

г) активность неорганических катализаторов не изменяется, а ферментов - сначала увеличивается, а затем прекращается.

11. Указать, как зависит активность фермента от изменения среды:

- а) изменение среды не влияет на активность фермента;
- б) уменьшение рН увеличивает активность фермента;
- в) изменение среды приводит к инактивации фермента;
- г) изменение среды может увеличить или уменьшить активность фермента в зависимости от строения и природы фермента.

### Правильные ответы

1. Правильный ответ б).

Гетерогенными называются реакции, реагирующие вещества которых находятся в разных фазах. Это реакции между газом и жидкостью, газом и твердым веществом, двумя жидкостями, которые не смешиваются, или двумя твердыми веществами, которые всегда образуют две разных фазы.

2. Правильный ответ в).

Константа скорости реакции зависит лишь от природы реагирующих веществ и температуры, она равняется скорости реакции при условии, что концентрации реагирующих веществ равняются 1 моль/л.

3. Правильный ответ г).

Поскольку в кинетическое уравнение для гетерогенных реакций не входят концентрации твердых веществ, то кинетическое уравнение будет иметь вид  $v = k$ . То есть, скорость этой реакции, при условии постоянной температуры, будет постоянной величиной.

4. Правильный ответ г).

Кинетическое уравнение для скорости ( $v$ ) реакции будет иметь вид:

$$v = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

В результате уменьшения объема, концентрация или парциальное давление каждого из газов увеличивается соответственно втрое. Тогда скорость ( $v_1$ ) будет равняться:

$$v_1 = k(3 [\text{NO}])^2 \cdot 3[\text{O}_2] = 27k[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = 27v.$$

То есть, скорость реакции вырастет в 27 раз.

5. Правильный ответ б).

Общий порядок реакции - это сумма показателей степеней концентраций веществ в кинетическом уравнении (см. ответ к заданию 4). В данном случае это  $2+1=3$ .

6. Правильный ответ в).

Изменение скорости реакции по правилу Вант-Гоффа зависит от изменения температуры согласно уравнению:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где:  $T_1$  и  $T_2$  - начальная и конечная температура

$v_{T_1}$  и  $v_{T_2}$  - скорость начальная и после изменения температуры

$\gamma$  - температурный коэффициент скорости реакции.

Подставив в уравнение соответствующие данные, будем иметь:

$$\frac{v_{70}}{v_{20}} = 3^{\frac{70-20}{10}} = 3^5 = 243, \quad \text{или} \quad v_{70} = 243 \cdot v_{20}.$$

То есть, скорость реакции вырастет в 243 раза.

7. Правильный ответ в).

Суть действия катализатора заключается в том, что он проводит реакцию новым путем (чаще всего в результате образования промежуточного комплекса между катализатором и одним из реагирующих веществ), для которого энергия активации значительно ниже. Экспериментально доказано, что для разложения гидроген пероксида на водород и кислород без катализатора нужно 75,3 кДж/моль энергии. При применении коллоидной платины как катализатора энергия активации снижается до 49,9 кДж/моль, а при действии фермента каталазы - до 23 кДж/моль.

8. Правильные ответы: а), в), г).

При гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах, между ними есть поверхность раздела фаз, на которой и происходит реакция.

Реакция гомогенного катализа б) происходит в газовой фазе и взаимодействие проходит во всем объеме.

9. Правильный ответ а).

Характерной особенностью катализаторов является их избирательность или специфичность - способность ускорять только конкретную реакцию. Особенно ярко проявляется избирательность у ферментов. Так, фермент, который катализирует гидролиз сахарозы, не катализирует гидролиз крахмала, невзирая на то, что и сахароза, и крахмал - углеводы, и в состав их молекул входит фрагмент D-глюкозы. Разные катализаторы или ферменты контролируют образование разных продуктов из одних и тех же исходных веществ. Так, из этилового спирта можно получить до 40 разных веществ. В организме человека действуют тысячи разных ферментов. Они образуют сложные ферментные системы, которые обеспечивают ряд последовательных и согласованных между



собой превращений. Отсутствие высокой специфичности ферментов привело бы к полному расстройству систем организма.

10. Правильный ответ б).

Исследования показывают, что неорганические катализаторы увеличивают активность при повышении температуры. Большинство из них отлично работает при условии высокой температуры (100°C). Ферменты способны работать в нешироком температурном диапазоне, преимущественно 10 - 60°C, причем оптимальная температура для них - приблизительно 40°C. При последующем повышении температуры активность ферментов падает, а при температуре выше 70°C ферменты теряют активность, в результате тепловой денатурации их белковой структуры.

11. Правильный ответ в).

Ферменты имеют белковую природу и определенную структуру, которая обеспечивает каталитическую активность и зависит от реакции среды. Ферменты проявляют свою активность в достаточно узком диапазоне значений рН. Так, уреазы активны при рН = 6,7, пепсин - при рН = 1,5 - 2,0, аргиназа - в интервале рН 10 - 10,2. Значительное изменение величины рН приведет к инактивации фермента.

## **Тема 12. Реакции осаждения и растворения. Химическое равновесие**

### **1. Актуальность темы**

Химическое равновесие вносит значительный вклад в гомеостаз живого организма. Влияние различных факторов (концентрации веществ, давления, температуры) может смещать состояние равновесия. Знание закономерностей равновесия в гомогенных и гетерогенных системах позволяет анализировать условия образования и растворения осадков, например, образование камней в почках (нефрокальциноз) или в желчном пузыре (желчекаменная болезнь). Это дает возможность обоснованно проводить профилактические и лечебные мероприятия.

### **2. Конкретные цели**

Анализировать химическое равновесие и объяснять его условия с позиции термодинамики и кинетики.

Объяснять влияние внешних факторов на химическое равновесие.

Анализировать условия выпадения и растворения осадков, объяснять роль гетерогенных равновесий при участии солей в общем гомеостазе организма.

### **3. Базовые знания, умения, навыки, необходимые для изучения темы**

Уметь составлять уравнения обратимых реакций.

Знать закон действующих масс для скорости гомогенных и гетерогенных реакций.

Уметь составлять кинетические уравнения для скорости реакций.

Иметь понятие о константе скорости реакции.

Иметь представление о реакциях осаждения и растворения.

Уметь записывать уравнения диссоциации веществ, константы диссоциации и ионного произведения веществ.

#### **4. Задания для самостоятельной работы во время подготовки к занятию**

##### **Теоретические вопросы к занятию:**

1. Химическое равновесие. Термодинамические условия равновесия. Прогнозирование направления самопроизвольных процессов.

2. Экзергонические и эндергонические процессы, которые происходят в организме.

3. Закон действующих масс. Константа химического равновесия. Способы ее выражения.

4. Принцип Ле-Шателье. Прогнозирование смещения химического равновесия.

5. Произведение растворимости.

6. Условия образования и растворения осадков.

##### **Материалы для самоконтроля**

1. Выбрать факторы, изменение которых приведет к изменению величины константы равновесия:

- а) давление;                      в) концентрация;  
б) температура;                г) природа реагирующих веществ.

2. Указать, какое соотношение образуется между скоростями прямой и обратной реакций  $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{г})}$ , если объем реакционного сосуда, в котором было установлено равновесие, уменьшить в два раза:

- а) скорости останутся одинаковыми;  
б) скорость прямой реакции будет в 2 раза больше, чем скорость обратной реакции;  
в) скорость прямой реакции будет в 2 раза меньше, чем скорость обратной реакции;  
г) скорость прямой реакции вырастет в 1,5 раза относительно скорости обратной реакции.

3. Выбрать те изменения параметров, которые приведут к смещению равновесия влево в системе  $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ .

- а) увеличение концентрации кислорода;  
б) увеличение концентрации хлора;

- в) повышение общего давления;
- г) уменьшение объема реакционного сосуда.

4. Указать, в каком направлении сместится равновесие при увеличении общего давления в системе:  $4\text{Fe}_{(т)} + 3\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_{3(т)}$ .
- а) влево;
  - б) вправо;
  - в) не сместится.

### Правильные ответы

1. Правильные ответы б) и г)

Константа химического равновесия  $K_{\text{равновесия}}$  является отношением константы скорости прямой реакции  $k_1$ , к константе скорости обратной реакции  $k_2$ :

$$K_{\text{равновесия}} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Поскольку каждая из констант скорости зависит лишь от природы реагирующих веществ и температуры, то константа равновесия будет также зависеть только от этих факторов. Изменение концентрации и давления не вызовет изменения константы равновесия, но может привести к смещению равновесия.

2. Правильный ответ б).

В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций были одинаковыми:

$$v_1 = v_2, \quad v_1 = k_1[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2], \quad \text{а} \quad v_2 = k_2[\text{SO}_3]^2.$$

Вследствие уменьшения объема вдвое, концентрации или парциальные давления газов увеличатся в 2 раза. Следовательно, скорость прямой реакции вырастет в 8 раз:

$$v_1 = k_1(2[\text{SO}_2])^2 \cdot 2[\text{O}_2] = 8k_1 [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2] = 8v_1,$$

а скорость обратной реакции увеличится в 4 раза:

$$v_2 = k_2(2[\text{SO}_3])^2 = 4k_2[\text{SO}_3]^2 = 4v_2.$$

Таким образом, скорость прямой реакции будет вдвое больше, чем скорость обратной реакции, и равновесие сместится вправо.

3. Правильный ответ б).

Согласно принципу Ле-Шателье, для того, чтобы равновесие сместилось влево, надо увеличить концентрацию продуктов реакции, в данном случае или хлора, или паров воды. Увеличение концентрации кислорода приведет к смещению равновесия вправо. Увеличение общего давления или уменьшения объема вызовет смещение равновесия вправо, в сторону продуктов реакции, так как количество молей газообразных веществ, которые и обуславливают давление в системе, справа меньше, чем слева.

4. Правильный ответ б).

Это гетерогенная система, давление в которой обуславливают лишь газообразные молекулы кислорода. Увеличение в реакционной системе давления приведет, согласно принципу Ле-Шателье, к смещению равновесия в сторону меньшего количества молей газообразных веществ, то есть вправо.

## **Тема 13. Комплексообразование в гетерогенных системах**

### **1. Актуальность темы**

Комплексные соединения – это соединения с особым строением и типом связи. Значительное количество природных соединений являются комплексными по строению, свойствам и биологическому действию. Металлоферменты, гемоглобин, миоглобин, витамин В<sub>12</sub>, хлорофилл – вот примеры физиологически активных веществ, которые являются комплексными соединениями.

Особенная группа соединений, которая способна образовывать комплексы со многими катионами, комплексоны, широко используется в качестве лекарственных средств для растворения камней почек, желчного пузыря. Они применяются как стабилизаторы при хранении крови, поскольку связывают ионы металлов, которые катализируют реакции окисления. Также комплексоны применяются для выведения из организма ионов токсичных металлов, радиоактивных изотопов и продуктов их распада.

Знание особенностей строения комплексных соединений необходимо для изучения биохимии, фармакологии, гигиены, дисциплин медицинского профиля.

### **2. Конкретные цели**

Объяснять принципы строения комплексных соединений.

Интерпретировать особенности строения комплексных соединений для их применения в хелатотерапии.

### **3. Базовые знания, умения, навыки, необходимые для изучения темы**

Знать теорию строения комплексных соединений и их номенклатуру.

Уметь писать формулы комплексных соединений и уравнения реакций их образования и диссоциации.

### **4. Задания для самостоятельной работы во время подготовки к занятию**

#### **4.1. Теоретические вопросы к занятию:**

1. Современные представления о строении комплексных соединений.
2. Классификация комплексных соединений по природе лигандов.
3. Классификация комплексных соединений по заряду внутренней сферы.
4. Константы нестойкости и стойкости комплексных ионов.

5. Внутрикислечные соединения.
6. Кислечные соединения в биологических системах. Представление о строении гемоглобина.
7. Кислечсоны и их применение в медицине как антиточков при отравлении тяжелыми металлами (хелатотерапия).

#### **4.2. Практическая работа (задание), которая выполняется студентами на занятии**

##### **1. Получение комплексного соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$**

К 1 мл раствора  $\text{CuSO}_4$  прибавить каплями раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Полученный осадок купрум (II) гидроксида растворить в избытке реактива  $\text{NH}_4\text{OH}$ . При этом образуется соединение, которое содержит комплексный ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Написать уравнение реакции и назвать полученное комплексное соединение.

##### **2. Получение комплексного соединения $[\text{Sn}(\text{OH})_4]\text{Cl}_2$**

К 1 мл раствора  $\text{SnCl}_2$  прибавить каплями раствор  $\text{NaOH}$ . Образованный осадок станнум (II) гидроксида растворить в избытке реактива. Образуется комплексное соединение, которое содержит комплексный ион  $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ .

Написать уравнение реакции и назвать полученное комплексное соединение.

##### **3. Получение комплексного соединения $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$**

К 1 мл раствора  $\text{FeCl}_3$  прибавить несколько капель раствора калий гексацианоферрата (II) (желтой кровяной соли)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Образуется осадок синего цвета - "берлинская лазурь"  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ .

Написать уравнение реакции и назвать полученное комплексное соединение.

##### **4. Получение комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$**

К 1 мл раствора  $\text{CoSO}_4$  прибавить 1 мл раствора аммоний тиоцианата  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Образуется комплексное соединение  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  ярко-красного цвета.

Написать уравнение реакции и назвать полученное комплексное соединение.

##### **5. Оформление протокола лабораторной работы**

Записать в тетрадь необходимые уравнения реакций и названия комплексных соединений.

#### **Материалы для самоконтроля**

1. Координационное число - это:
  - а) число связей, с помощью которых лиганды непосредственно соединены с комплексообразователем;

- б) число мест, которые лиганды занимают во внутренней координационной сфере комплекса;
- в) число реальных или условных частиц, которые вмещает 1 моль вещества;
- г) суммарное число нуклонов в ядре.
2. Указать комплексообразователь, его степень окисления, координационное число и заряд комплексного иона в соединении  $K[Cr(H_2O)_2(CN)_4]$ :
- а) К, +1, 4, -1;    б) Cr, +3, 6, -1;    в)  $H_2O$ , 0, 6, -1;    г) Cr, +2, 4, 0.
3. Какой вид химической связи образуется между комплексообразователем и лигандами в большинстве комплексных ионов:
- а) ионный;    б) ковалентный;    в) водородный;    г) металлический.
4. Константы нестойкости ( $K_H$ ) цианидных комплексов некоторых металлов имеют такие значения
- $$K_H[Ag(CN)_2]^- = 1 \cdot 10^{-21}; \quad K_H[Hg(CN)_4]^{2-} = 3 \cdot 10^{-42};$$
- $$K_H[Cd(CN)_4]^{2-} = 7,7 \cdot 10^{-18}; \quad K_H[Fe(CN)_6]^{4-} = 1 \cdot 10^{-24}.$$
- Определить, катион какого металла образует самый стойкий цианидный комплекс:
- а)  $Ag^+$ ;    б)  $Cd^{2+}$ ;    в)  $Hg^{2+}$ ;    г)  $Fe^{2+}$ .
5. Указать, какие из ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  являются комплексообразователями в ферментах:
- а)  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ;    в)  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ;  
 б)  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ;    г)  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ .
6. Какая функция не характерна для гемоглобина:
- а) связывание молекул кислорода ионами Феррума (II) и перенос его из легких к мышцам;
- б) передача кислорода к миоглобину мышц;
- в) связывание молекул углекислого газа и перенос его к легким;
- г) перенос электронов.

### Правильные ответы

1. Правильный ответ а).
2. Правильный ответ б).  
 Комплексообразователем является  $Cr^{3+}$ , координационное число (количество лигандов  $H_2O$  и  $CN^-$ ) равняется 6, заряд комплексного иона  $[Cr^{3+}(H_2O)_2^0(CN)^-_4]^-$  буде -1:  
 $+3 + 2 \cdot 0 + 4 \cdot (-1) = -1.$
3. Правильный ответ б).

Преимущественный вид химической связи между комплексообразователем и лигандами - это ковалентная связь, образованная по донорно-акцепторному механизму. Чаще всего лиганды – это доноры электронных пар, а комплексообразователь - акцептор.

4. Правильный ответ в).

Константа нестойкости ( $K_H$ ) комплексного иона - это константа его диссоциации. Чем меньше значение константы диссоциации, тем меньше диссоциирует комплексный ион, тем больше его стойкость. Ион  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ , который содержит  $\text{Hg}^{2+}$ , имеет наименьшее значение  $K_H$  ( $3 \cdot 10^{-42}$ ), поэтому он является самым стойким.

5. Правильный ответ в).

Комплексообразователями в ферментах и других белках чаще всего выступают ионы d-элементов, а также ион s-элемента Кальция.

6. Правильный ответ г).

Функцией гемоглобина является перенос кислорода от легких к тканям, что включает передачу кислорода к миоглобину мышц, перенос от 3% до 10% углекислого газа от тканей к легким. При присоединении кислорода к Ферруму гемоглобина не происходит окисления  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ , поэтому, в отличие от цитохром, гемоглобин не переносит электроны. Гемоглобин, в котором Феррум находится в окисленной форме, теряет способность переносить кислород.

## Тема 14. Определение электродных потенциалов

### 1. Актуальность темы

Изучение механизма возникновения электродного, диффузионного, мембранного и окислительно-восстановительного потенциалов и их зависимости от разных факторов дает возможность понять закономерности хода большинства биохимических реакций. Измерение биопотенциалов положено в основу таких важных диагностических методов, как электрокардиография, электроэнцефалография и тому подобное, а по величине ЭДС определяют содержимое физиологически активных ионов ( $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) в биологических жидкостях и тканях организма.

Электрохимические методы анализа (полярография, потенциометрическое и амперометрическое титрование) нашли широкое применение в медико-биологических исследованиях. Поэтому знание основ электрохимии необходимо врачу для полноценной практической деятельности.

### 2. Конкретные цели

Объяснять механизм образования электродных потенциалов.

Анализировать электрохимические процессы в полости рта.

Анализировать принцип метода потенциометрии и делать выводы относительно его использования в медико-биологических исследованиях.

Уметь измерять окислительно-восстановительные потенциалы и прогнозировать направление окислительно-восстановительных реакций.

### **3. Базовые знания, умения, навыки, необходимые для изучения темы**

Иметь представление о гальванической цепи, электроде и электродном потенциале.

Знать принцип метода и иметь навыки потенциометрического определения рН биологических жидкостей на иономере.

Уметь составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций.

### **4. Задания для самостоятельной работы во время подготовки к занятию**

#### **4.1. Теоретические вопросы к занятию:**

1. Электродные потенциалы и механизм их возникновения.
2. Уравнение Нернста. Нормальный (стандартный) электродный потенциал.
3. Нормальный водородный электрод.
4. Гальванические элементы. Электродные процессы в ротовой полости.
5. Измерение электродных потенциалов. Электроды определения, электроды сравнения.
6. Окислительно-восстановительные электродные потенциалы. Механизм их возникновения, биологическое значение. Уравнение Петерса.
7. Окислительно-восстановительные реакции в организме. Прогнозирование их направления по величинам окислительно-восстановительных потенциалов.
8. Потенциометрия, ее использование в медико - биологических исследованиях.

#### **4.2. Практическая работа (задание), которая выполняется студентами на занятии**

##### **Определение окислительно-восстановительных потенциалов**

Окислительно-восстановительные потенциалы окислительно-восстановительных систем вычисляют по значениям ЭДС, которые определяют на приборе иономере.

##### **1. Подготовка к работе и определению ЭДС:**

-перед подключением иономера к электрической сети нажать кнопки “ t ” и “-I-I9”;

-прогреть прибор в течение 30 мин.;

-собрать гальваническую цепь из измерительного электрода (платиновый электрод ЭПВ-1) и вспомогательного электрода (хлорсеребряный электрод ЭВЛ-ИМ с постоянным значением потенциала  $0,201 \pm 0,003$  В);



- установить электроды в специальный держатель над поворотным столиком и подключить к прибору;
- раствор исследуемой окислительно-восстановительной системы налить в стеклянный стакан и опустить в него электроды;
- нажать кнопку “mV” и кнопку нужного диапазона измерения и определить величину ЭДС - E.

## 2. Обработка результатов и оформление протокола лабораторной работы

1) Рассчитать практические значения окислительно-восстановительных потенциалов для трех систем по формуле:

$$\varphi_{\text{пр}} = E + \varphi_{\text{вспом}}$$

где E - значение ЭДС, В (определенное на приборе);  $E = \varphi_{\text{пр}} - \varphi_{\text{вспом}}$ ;

$\varphi_{\text{вспом}} = 0,201$  В – потенциал хлорсеребряного электрода.

2) Рассчитать теоретические значения окислительно - восстановительных потенциалов для двух систем с учетом концентраций окислительной и восстановительной форм по уравнениям:

$$1. \varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,530 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2};$$

$$2. \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

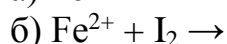
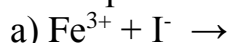
Концентрации веществ приведены в таблице.

3) Результаты определений и расчетов занести в таблицу 15:

Таблица 15

№ р-ну	Электрод	Состав раствора	$\varphi^0$ , В	$\varphi_{\text{пр}}$ , В	$\varphi_{\text{теор}}$ , В	E, В
1	Pt   I <sub>2</sub> , 2I <sup>-</sup>	KI (0,1 моль/л) I <sub>2</sub> (0,001 моль/л)	0,530			
2	Pt   Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> (5·10 <sup>-4</sup> моль/л) Fe <sup>2+</sup> (5·10 <sup>-2</sup> моль/л)	0,771			

4) Пользуясь значениями стандартных окислительно - восстановительных потенциалов систем  $\varphi^0$  (из таблицы), определить возможность самопроизвольного хода реакций:



по формуле:  $E = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{восст}}$ . Самопроизвольно будет идти такой окислительно-восстановительный процесс, для которого:  $\varphi_{\text{ок}} > \varphi_{\text{восст}}$ ,  $E > 0$ .

### Материалы для самоконтроля

1. Объяснить строение двойного электрического слоя (ДЭС), который образуется при погружении металла в раствор соли этого металла:
  - а) в результате перехода ионов металла в раствор или из раствора на металл происходит распределение зарядов между внешним и внутренним слоями металла и возникает ДЭС, подобный распределению зарядов в конденсаторе;
  - б) в результате перехода ионов металла в раствор или из раствора на металл на грани разделения фаз металл-раствор образуется ДЭС, который состоит из зарядов на поверхности металла (ионы или электроны) и зарядов в смежном слое раствора (ионы), подобно зарядам в конденсаторе;
  - в) в результате перехода ионов металла в раствор или из раствора возникает ДЭС за счет разницы концентрации катионов металла в смежном с поверхностью разделению слое раствора и в массе раствора;
  - г) в результате перехода ионов металла в раствор или из раствора на поверхности раздела возникает ДЭС, который образован ионами металла (электронами) на поверхности металла и противоионами (ионами) частично в смежном слое раствора, а частично на некотором расстоянии от поверхности раздела.
  
2. Указать, какая форма записи принята для равновесного процесса на цинковом электроде  $Zn / Zn^{2+}$  в общем виде:
  - а)  $Zn - 2e^- \rightleftharpoons Zn^{2+}$ ;      в)  $Zn + 2e^- \rightleftharpoons Zn^{2-}$ ;
  - б)  $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$ ;      г)  $Zn^{2+} - 2e^- \rightleftharpoons Zn^{4+}$ .
  
3. Указать уравнение Нернста для никелевого электрода при 298 К:
  - а) 
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Ni^{2+}];$$
  - б) 
$$\varphi = \varphi^0 - \frac{0,059}{n} \lg [Ni^{2+}];$$
  - в) 
$$\varphi = \varphi^0 - 0,059 \lg [Ni^{2+}];$$
  - г) 
$$\varphi = \varphi^0 + 0,059 \lg [Ni^{2+}].$$
  
4. Указать правильное определение стандартного потенциала металлического электрода:
  - а) стандартным называется потенциал электрода, если концентрации всех веществ, которые принимают участие в электродном процессе, равняются единице;
  - б) стандартным называется потенциал электрода, если концентрации всех веществ, которые принимают участие в электродном процессе, являются одинаковыми;
  - в) стандартным называется потенциал электрода, если концентрация катионов металла равняется единице, а температура и давление являются стандартными;
  - г) стандартным называется потенциал электрода, который измерен относительно стандартного водородного электрода.

5. Выбрать правильную характеристику окислительно-восстановительного электрода:
- это металл, который погружен в раствор электролита и обменивается с ним ионами и электронами;
  - это инертный металл, который погружен в раствор электролита и обменивается с ним электронами;
  - это инертный металл, который погружен в окислительно-восстановительную систему и является лишь проводником электронов;
  - это инертный металл, который погружен в окислительно-восстановительную систему и обменивается с ней ионами и электронами.
6. Указать окислительную форму окислительно-восстановительной системы, которая будет наиболее сильным окислителем при стандартных условиях:
- $\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}; \quad \varphi^0 = 1,34;$
  - $\text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5 \text{OH}^-; \quad \varphi^0 = -0,13;$
  - $2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}; \quad \varphi^0 = 0,19;$
  - $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}; \quad \varphi^0 = 1,78.$
7. Объяснить, в каком направлении при стандартных условиях будет самопроизвольно идти реакция:  $\text{NaCl} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons 2 \text{FeSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ , если  $\varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}$ , а  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}$ :
- слева направо;
  - справа налево;
  - реакция вообще не будет происходить;
  - реакция будет идти в обоих направлениях.
8. Пользуясь электрохимическим рядом напряжений металлов, указать, какая из реакций будет идти самопроизвольно при стандартных условиях:
- $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn};$
  - $\text{Mg} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn} + \text{Mg}^{2+};$
  - $\text{Cd} + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{Co};$
  - $2\text{Ag} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb} + 2\text{Ag}^+.$
- 1, 2, 3;
  - 2, 3;
  - 4;
  - 2.
9. Выбрать лучший окислитель для превращения  $\text{Fe}^{2+}$  - иона при стандартных условиях в  $\text{Fe}^{3+}$  - ион, если стандартный потенциал  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}$ , а стандартные потенциалы окислителей указаны в скобках:
- $\text{KMnO}_4$  в кислой среде ( $\varphi^0 = 1,51 \text{ В}$ );
  - $\text{KMnO}_4$  в нейтральной среде ( $\varphi^0 = 0,58 \text{ В}$ );
  - $\text{HNO}_2$  ( $\varphi^0 = 1,0 \text{ В}$ );
  - $\text{CuSO}_4$  ( $\varphi^0 = 0,153 \text{ В}$ ).
10. Указать пары электродов, которые могут быть применены в гальванической цепи для определения pH:
- стеклянный - хингидронный;
  - водородный - нормальный водородный;
  - стеклянный - хлорсеребряный;
  - хингидронный - каломельный.
- 2, 3, 4;
  - 1, 3;
  - 1, 2, 3;
  - 1, 4.

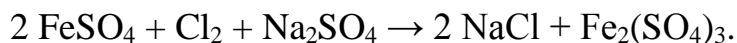
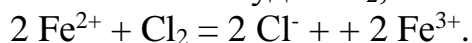
11. Рассчитать потенциал водородного электрода, который погружен в раствор хлоридной кислоты, на титрование 10 мл которого израсходовано 14,5 мл раствора с концентрацией натрия гидроксида 0,1 моль/л:  
а) 0,0685 В; б) -0,0435 В; в) 0,0495 В; г) -0,00985 В.

### Правильные ответы

1. Правильный ответ г).  
Согласно современной теории ДЭС, его строение отличается от распределения зарядов в конденсаторе тем, что заряженные частицы в растворе (катионы металла или противоионы) входят в состав плотной и диффузионной части ДЭС.
2. Правильный ответ б).  
В общем виде процесс на металлическом электроде записывается как процесс восстановления: катион металла принимает электроны, образуя не заряженный атом.
3. Правильный ответ а).  
Потому что на никелевом электроде происходит процесс, который может быть в общем виде записан как:  $Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$ , то есть количество электронов ( $n$  - в уравнении Нернста) равняется двум.
4. Правильный ответ в).  
Стандартный потенциал металлического электрода зависит лишь от природы металла, следовательно, давление и температура должны быть стандартными, а концентрация катионов металла равняться единице. При таких условиях величина потенциала металлического электрода в уравнении Нернста будет равняться стандартному потенциалу.
5. Правильный ответ в).  
Инертный металл (платина, золото, палладий и тому подобное) должен находиться в растворе, который является окислительно-восстановительной системой. Металл выполняет роль проводника электронов: он из внешней сети передает электроны окисленной форме в растворе, или принимает электроны от восстановленной формы и передает во внешнюю сеть. Таким образом, металл не обменивается электронами и ионами с компонентами раствора.
6. Правильный ответ г).  
Наиболее сильным окислителем будет окисленная форма той системы, которая имеет большее значение окислительно - восстановительного потенциала.
7. Правильный ответ б).

Самопроизвольно будет идти такой окислительно-восстановительный процесс, для которого  $\varphi_{\text{ок}} > \varphi_{\text{восст}}$  и ЭДС  $> 0$ ; ( $EPC = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{восст}}$ ).

Окислителем будет  $\text{Cl}_2$ , а восстановителем -  $\text{Fe}^{2+}$ :



ЭДС =  $1,36 - 0,771 = 0,589$  В. Следовательно, ЭДС  $> 0$ .

Таким образом, самопроизвольно реакция будет происходить в направлении справа налево.

8. Правильный ответ б).

Самопроизвольно будут идти при стандартных условиях реакции 2 и 3, потому что самопроизвольно протекает реакция, в которой восстановителем является металл, который имеет меньшее значение потенциала. При стандартных условиях такими будут металлы, которые в ряду стандартных потенциалов расположены левее.

Так, например, стандартный потенциал магния (-2,363 В) меньше, чем стандартный потенциал олова (-0,136 В); стандартный потенциал кадмия (-0,403 В) меньше, чем стандартный потенциал кобальта (-0,277 В).

Но реакции 1) и 4) протекать при стандартных условиях не будут, потому что стандартный потенциал меди (0,337 В) - а это восстановитель, больше стандартного потенциала цинка (-0,763 В). А стандартный потенциал серебра (0,799 В) (восстановитель) больше, чем стандартный потенциал свинца (-0,126 В).

9. Правильный ответ а).

Лучшим окислителем будет окисленная форма редокс-системы, потенциал которой будет в большей мере превышать 0,771 В. Такой системой будет система, окисленная форма которой -  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде.

10. Правильный ответ а).

Гальваническая цепь для определения рН должна состоять из электрода определения, потенциал которого зависит от рН раствора, и электрода сравнения, потенциал которого является постоянным и не зависит от рН раствора. Из указанных четырех пар электродов только первая пара не может быть применена для определения рН, потому что состоит из двух электродов, определение потенциала которых зависит от рН. Во всех других парах один электрод будет электродом определения (соответственно - водородный, стеклянный, хингидронный), а второй - электродом сравнения (соответственно - нормальный водородный, хлорсеребряный и каломельный).

11. Правильный ответ б).

Сначала определяем молярную концентрацию эквивалента кислоты по результатам титрования:

$$C(\text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})} = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 14,5 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 0,145 \text{ моль/л}.$$

Отсюда концентрация (активность) катионов Гидрогена, допуская полную диссоциацию молекул хлоридной кислоты, будет равняться:  $[H^+] = 0,145$  моль/л.

По уравнению Нернста для водородного электрода находим значение потенциала (при стандартной температуре):

$$\varphi_{H^+|H_2}^0 = 0,059 \lg [H^+] = 0,059 \cdot \lg 0,145 = 0,059 \cdot (-0,839) = -0,0495 \text{ В.}$$

## **Тема 15. Адсорбционные процессы и ионный обмен в биосистемах. Хроматография**

### **1. Актуальность темы**

Адсорбция из растворов на поверхности твердого тела имеет большое значение для жизнедеятельности организмов: адсорбция субстрата на поверхности ферментного комплекса, адсорбция на мембранах клеток (15 тыс. м<sup>2</sup> в организме), адсорбция белков на поверхности гидрофобных частиц для переноса их кровью и транспорт кислорода гемоглобином эритроцитов.

Такие твердые адсорбенты, как активированный уголь и ионообменники, применяются для дезинтоксикации организма (очистки организма от посторонних веществ, ядов, которые попали в желудок; вредных продуктов жизнедеятельности; избыточных лекарств). Поверхность раздела фаз одной таблетки активированного угля (0,25 г) достигает 125 м<sup>2</sup>. Следовательно, в медицинской практике широко используют энтеросорбенты. Адсорбционная терапия осуществляется разными методами, такими как хемосорбция (очистка крови от токсинов), плазмосорбция, лимфосорбция, ликворосорбция (очистка спинномозговой жидкости), аппликационная сорбция, энтеросорбция.

Адсорбция применяется также для очистки витаминов и антибиотиков. В медицинской практике используются иммобилизованные препараты, то есть ферменты, гормоны, антибиотики, которые закреплены на неорганических и органических полимерах.

Хроматография — метод разделения и анализа смесей газов, испарений, жидкостей или растворенных веществ с помощью сорбционных процессов. Этот метод применяется с целью диагностики, клинического контроля за ходом лечения, контроля процесса детоксикации организма при отравлениях. Это позволяет определять пути профилактики и лечения разных болезней.

Хроматографию применяют в токсикологической химии, судебной медицине, криминалистике и гигиене.

### **2. Конкретные цели**

Делать выводы относительно поверхностной активности веществ на основании их строения.

Анализировать особенности строения поверхностного слоя адсорбируемых молекул поверхностно активных соединений, объяснять принципы строения биологических мембран.

Анализировать уравнения адсорбции и пределы их использования, различать мономолекулярную и полимолекулярную адсорбцию.

Интерпретировать закономерности адсорбции веществ из растворов на твердой поверхности.

Объяснять физико-химические основы методов адсорбционной терапии.

Различать избирательную и ионообменную адсорбцию электролитов.

Интерпретировать методы хроматографического анализа и их роль в медико-биологических исследованиях.

### **3. Базовые знания, умения, навыки, необходимые для изучения темы**

Знать особенности строения биологических мембран.

Иметь понятие о гидрофильности (полярность) и гидрофобности (неполярность) соединений.

Иметь представление о диссоциации соединений.

Знать суть адсорбции, распределения веществ между двумя фазами, которые не смешиваются.

## **4. Задания для самостоятельной работы во время подготовки к занятию**

### **4.1. Теоретические вопросы к занятию:**

1. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе.
  2. Уравнение Гиббса. Ориентация молекул в поверхностном слое и структура биологических мембран.
  3. Уравнение Ленгмюра.
  4. Адсорбция из растворов на поверхности твердого тела. Уравнение Фрейндлиха.
  5. Физико-химические основы адсорбционной терапии.
  6. Адсорбция электролитов (избирательная и ионообменная). Правило Панета-Фаянса.
  7. Иониты и их использования в медицине.
  8. Классификация хроматографических методов исследования по:
    - 1) агрегатному состоянию фаз;
    - 2) технике исполнения;
    - 3) механизму процесса разделения смеси компонентов.
- Использование хроматографии в биологии и медицине.

### **4.2. Практическая работа (задание), которая выполняется студентами на занятии**

#### **Проведение распределительной хроматографии аминокислот на бумаге**

Готовый фильтр или круг фильтровальной бумаги диаметром 12 см расчертить карандашом на 4 сектора: в трех секторах на расстоянии 0,5 см от центра карандашом наметить места старта, а в четвертом секторе вырезать узкий язычок, который доходит почти до центра (рис. 1). На краях фильтра в трех

секторах сделать отметки: “Гл” - глицин, “См” - смесь аминокислот, “Лей” - лейцин.

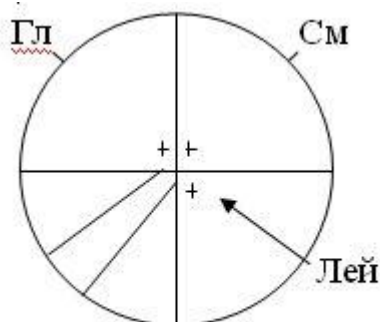


Рис. 1.

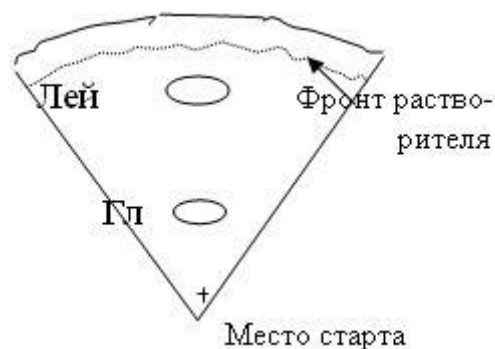


Рис. 2. Хроматограмма смеси аминокислот

Затем на места старта нанести капли соответствующих растворов: глицина, лейцина и смеси этих аминокислот. Капли не должны быть больше, чем 3-4 мм в диаметре. Нанести по 3-4 капли постепенно, подсушивая предыдущее влажное пятно перед нанесением следующей капли.

В чашку Петри налить растворитель, положить фильтр таким образом, чтобы отогнутый язычок был погружен в растворитель. Сверху бумагу накрыть второй чашкой Петри и поставить в термостат с температурой 45-50<sup>0</sup> С. Когда растворитель дойдет почти до края фильтра, вынуть бумагу, подсушить ее в сушильном шкафу и обработать проявителем - раствором нингидрина. Хроматограмму подсушить в термостате - на ней проявятся цветные пятна аминокислот (рис. 2).

С помощью хроматограммы определить коэффициенты распределения аминокислот глицина ( $R_{f \text{ глицина}}$ ) и лейцина ( $R_{f \text{ лейцина}}$ ). Для этого нужно линейкой измерить расстояние от места старта до середины пятна каждой из аминокислот ( $r_1$  и  $r_2$ ) и расстояние от места старта к линии фронта растворителя ( $r_p$ ) (рис. 2).

Рассчитать коэффициенты распределения ( $R_f$ ) аминокислот по формулам:

$$R_{f \text{ глицину}} = \frac{r_1}{r_p}, \quad R_{f \text{ лейцину}} = \frac{r_2}{r_p},$$

где  $r_1$  - расстояние от точки старта до середины пятна глицина, см;  
 $r_2$  - расстояние от точки старта до середины пятна лейцина, см;  
 $r_p$  - расстояние от точки старта до линии фронта растворителя, см.

### Оформление протокола лабораторной работы

Зарисовать хроматограмму, записать результаты расчетов и вывод о распределении аминокислот в зависимости от полярности молекул.



## Материалы для самоконтроля

1. Указать, из какого растворителя активированный уголь (неполярный адсорбент) будет лучше адсорбировать поверхностно-активное вещество. Диэлектрическая проницаемость растворителей показана в скобках.  
а) из воды (80);                      в) из ацетона (20,7);  
б) из этанола (25,2);                г) из гексана (1,9).
2. Указать, выполняется ли правило Дюкло-Траубе при адсорбции дифильных молекул из растворов на твердом адсорбенте:  
а) не выполняется;  
б) выполняется только для неполярных адсорбентов;  
в) выполняется только для неполярных адсорбентов при адсорбции из полярных растворителей;  
г) выполняется для неполярных адсорбентов при адсорбции из полярных растворителей и для полярных адсорбентов при адсорбции из неполярных растворителей.
3. Указать, какие из приведенных факторов влияют на адсорбцию ионов твердым адсорбентом из водного раствора:  
1) заряд иона;                              3) природа иона;                              5) масса адсорбента  
2) степень гидратации иона;    4) природа адсорбента;                      6) общее давление.  
а) 1 - 4;                б) 1 - 6;                в) 1, 3, 4;                г) 1, 4, 5.
4. Выбрать ионы, которые по правилу Панета-Фаянса способны адсорбироваться на поверхности кристаллического аргентум йодида:  
а)  $\text{Ag}^+$ ;                б)  $\text{I}^-$ ;                в)  $\text{NO}_3^-$ ;                г)  $\text{Na}^+$ .
5. Выбрать ионы, которые по механизму ионообменной адсорбции могут быть адсорбированы катионитом в  $\text{H}^+$  - форме:  
а)  $\text{Cl}^-$ ;                б)  $\text{Ca}^{2+}$ ;                в)  $\text{NO}_3^-$ ;                г)  $\text{Na}^+$ .
6. Выбрать процессы, которые лежат в основе хроматографических методов исследования:  
1 - ионный обмен;  
2 - растворение в воде;  
3 - адсорбция;  
4 - испарение;  
5 - кристаллизация;  
6 - распределение между двумя фазами.  
а) 1, 3, 4;                б) 2, 3, 4, 6;                в) 1, 3, 6;                г) 2, 4, 5.
7. Выбрать методы хроматографического анализа, которые базируются на распределении компонентов смеси между двумя жидкими фазами:  
1-газо-адсорбционная хроматография;  
2 - бумажная хроматография;

- 3 - гель-хроматография;
  - 4-адсорбционная колоночная хроматография;
  - 5 - тонкослойная хроматография;
  - 6 - ионообменная хроматография.
- а) 2, 5;    б) 4, 6;    в) 1, 3;    г) 1, 2.

8. Указать, какое вещество является неподвижной фазой в бумажной хроматографии:
- а) органический растворитель;
  - б) вода;
  - в) целлюлоза;
  - г) в бумажной хроматографии неподвижной фазы нет.
9. Указать параметры бумажной хроматографии, которые нужно стандартизировать при точном определении коэффициентов распределения компонентов смеси, которая разделяется:
- 1- температура;
  - 2- давление;
  - 3 - количество подвижной фазы;
  - 4 - вид бумаги;
  - 5 - размер и форма бумаги;
  - 6 - вид растворителя.
- а) 3, 5;    б) 4, 6;    в) 1, 3;    г) 2, 4.
10. Указать, что характеризует величина коэффициента распределения в бумажной хроматографии:
- а) отношение растворимости компонентов в растворителе;
  - б) отношение растворимости компонентов в неподвижной фазе;
  - в) отношение скоростей движения компонентов смеси;
  - г) отношение скоростей движения компонента и растворителя.
11. Указать вид хроматографии, которая имеет общий механизм действия с методом получения пресной или деминерализованной воды:
- а) адсорбционная;
  - б) распределительная;
  - в) ионообменная;
  - г) осадочная.

### **Правильные ответы**

1. Правильный ответ а).  
Уголь является неполярным гидрофобным адсорбентом. Согласно правилу выравнивания полярностей Ребиндера, поверхностно-активное вещество лучше будет адсорбироваться на угле из полярного растворителя, занимая тем самым промежуточное по полярности место между растворителем и

адсорбентом. Наиболее полярным растворителем из тех, которые приведены в ответах, является вода.

2. Правильный ответ в).

Правило Дюкло-Траубе выполняется только при адсорбции поверхностно-активных веществ на гидрофобных адсорбентах из водных растворов или растворов на базе полярных растворителей, и при увеличении углеводородного радикала (гидрофобной части дифильной молекулы) адсорбция молекул ПАВ увеличивается. При адсорбции ПАВ из неполярных растворителей на гидрофильных адсорбентах наблюдаются результаты, обратные правилу Дюкло-Траубе: увеличение гидрофобной цепи дифильной молекулы приводит к уменьшению адсорбции.

3. Правильный ответ а).

Адсорбция ионов тем больше, чем больше они имеют заряд и меньшую степень гидратации. Чем ближе по природе ионы и адсорбент, тем лучше идет адсорбция ионов. Масса адсорбента не влияет на адсорбцию ионов, которая количественно зависит от площади поверхности адсорбента. Давление не влияет на адсорбцию на границе раздела фаз “жидкость - твердое тело”.

4. Правильные ответы а), б).

По правилам Панета-Фаянса кристаллическую решетку AgI могут достраивать ионы  $Ag^+$  и  $I^-$ , следовательно, только они будут адсорбироваться на поверхности кристаллов AgI в зависимости от того, какой ион находится в избытке.

5. Правильные ответы б), г).

Катионит в  $H^+$  - форме способен обменивать свои подвижные ионы  $H^+$  на катионы, которые находятся в растворе. Следовательно, пропуская раствор с катионами Кальция или Натрия сквозь слой такого катионита, можно полностью освободить раствор от этих катионов, заменив их на катионы Гидрогена.

6. Правильный ответ в).

Растворение, испарение и кристаллизация не принадлежат к процессам, на которых основывается хроматография.

7. Правильный ответ а).

Из приведенных видов хроматографии только в бумажной и тонкослойной компоненты смеси распределяются между неподвижной фазой и растворителем (подвижная фаза), который постепенно двигается от стартовой точки до края бумаги. Неподвижной фазой в бумажной хроматографии является влага фильтра, а в тонкослойной хроматографии - жидкость, которой предварительно пропитывают слой адсорбента.

8. Правильный ответ б).

Вода, точнее влага бумаги, является неподвижной фазой в бумажной хроматографии.

Специальная хроматографическая бумага содержит больше 20% влаги.

9. Правильный ответ б).

От вида бумаги (а не его размеров и формы), вида растворителя зависят значения коэффициентов распределения данных компонентов. Давление и количество растворителя, который всегда берется в избытке для данных размеров бумаги, на значение коэффициента распределения не влияют. Температура тоже не стандартизируется, а берется немного выше комнатной.

10. Правильный ответ г).

11. Правильный ответ в).

Ионообменная хроматография, как и получение деминерализованной или пресной воды, базируется на ионном обмене между ионами жидкой фазы (воды, раствора) и подвижными ионами ионообменной смолы. В ионообменной хроматографии применяются преимущественно или катионит (обменивается катионами) или анионит (обменивается анионами). А при получении деминерализованной воды, сначала воду пропускают через катионит, а затем через анионит заменяя катионы и анионы, которые содержатся в воде, на  $H^+$  и  $OH^-$ .

## **Тема 16. Получение, очистка и свойства коллоидных растворов**

### **1.Актуальность темы**

Отдельная клетка живого организма является гетерогенной коллоидной системой. Кровь, протоплазма, мускульные и нервные клетки, биологические мембраны, волокна, гены, вирусы - это коллоидные образования. Коллоидно-химические процессы лежат в основе питания, роста и развития растительных и животных организмов, а также человека.

Изучение свойств коллоидных систем и методов их получения позволяет понимать сложные процессы жизнедеятельности организмов и разрабатывать модели клеток, живых мембран, нервных волокон, транспортировки кислорода и тому подобное.

Изучение методов очистки коллоидных растворов способствовало внедрению в медицинскую практику таких методов диагностики и лечения, как электрофорез, компенсационный диализ и вивидиализ, аппарат “искусственная почка”.

Очень актуальной является проблема охраны окружающей среды. Очистка и регенерация стоковых промышленных и бытовых вод, улавливание загрязнителей атмосферы, разрушение дымов - все эти процессы основываются на законах физической и коллоидной химии.

## **2. Конкретные цели**

Анализировать принципы методов получения и очистки высокодисперсных систем.

Объяснять физико-химические основы гемодиализа.

## **3. Базовые знания, умения, навыки, необходимые для изучения темы**

Иметь представление о растворах.

Знать отличия гомогенных и гетерогенных систем.

Знать основные типы химических реакций.

Реакции обмена и гидролиза.

Знать суть избирательной адсорбции.

## **4. Задания для самостоятельной работы во время подготовки к занятию**

### **4.1. Теоретические вопросы к занятию:**

1. Дисперсные системы и их классификация.
2. Способы получения и очистки коллоидных растворов. Диализ, электродиализ, ультрафильтрация. "Искусственная почка".
3. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем (броуновское движение, диффузия, осмотическое давление).
4. Оптические свойства коллоидных систем. Ультрамикроскопия.
5. Строение коллоидных частиц.
6. Электрокинетический потенциал коллоидных частиц. Электрофорез, его использование в медицине и медико-биологических исследованиях. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского.

### **4.2. Практическая работа (задание), которая выполняется студентами на занятии**

#### **1. Получение золя серы методом замены растворителя**

Налить в пробирку 10 мл дистиллированной воды и прибавить 1 мл раствора серы в этиловом спирте, полученный длительным настаиванием. Сера растворяется в спирте, образуя истинный раствор, и не растворяется в воде, образуя коллоидную систему.

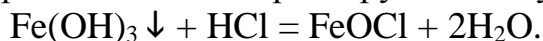
#### **2. Получение золя Феррум (III) гидроксида методом гидролиза**

Налить в коническую колбу 50 мл дистиллированной воды и довести ее до кипения. Отобрать мерной пробиркой 5 мл раствора  $\text{FeCl}_3$  ( $\omega = 5\%$ ) и постепенно влить этот раствор в дистиллированную воду, которая кипит.

При условии высокой температуры происходит полный гидролиз Феррум (III) хлорида с образованием Феррум (III) гидроксида:

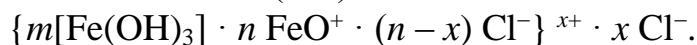


Продукты гидролиза частично реагируют между собой:



Оксоферрум хлорид ( $\text{FeOCl}$ ), который образовался, становится стабилизатором коллоидных частиц.

Формула мицеллы золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  имеет такой вид:



Образуется прозрачный золь красно-коричневого цвета

### 3. Получение золя берлинской лазури реакцией двойного обмена

Налить в пробирку 10 мл раствора желтой кровяной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $\omega = 0,1\%$ ) и прибавить 1- 2 капли раствора Феррум (III) хлорида ( $\omega = 2\%$ ). Образуется голубой прозрачный коллоидный раствор берлинской лазури  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ .

Написать уравнение реакции взаимодействия желтой кровяной соли с Феррум (III) хлоридом. Написать и обосновать формулу мицеллы полученного золя, учитывая, что гранула имеет отрицательный заряд.

### 4. Получение золя Феррум (III) гидроксида методом пептизации

Отмерить в колбу 50 мл дистиллированной воды и прибавить 2 мл раствора  $\text{FeCl}_3$  ( $\omega = 5\%$ ). Потом постепенно добавлять раствор аммиака ( $\omega = 5\%$ ) до получения стойкого аммиачного запаха. В результате реакции образуется бурый осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

После отстаивания осадка верхний слой жидкости осторожно слить, пытаясь не замутить раствор (декантация). К осадку прибавить приблизительно 30 мл дистиллированной воды, взболтать, дать отстояться и опять слить раствор над осадком. Такое промывание осадка (декантацию) проделать трижды.

Взять две небольших порции промытого осадка (объемом приблизительно 1мл) и поместить в две пробирки. В первую пробирку прибавить 10 мл воды, а в другую - 3 мл воды и 2 мл раствора  $\text{FeCl}_3$  ( $\omega = 5\%$ ).

Написать уравнение реакции получения осадка Феррум гидроксида. Составить формулу мицеллы золя, который образовался в результате пептизации во второй пробирке.

## Материалы для самоконтроля

1. Выбрать правильное определение коллоидных растворов:
  - а) дисперсные системы с разной дисперсионной средой;
  - б) дисперсные системы с диаметром частиц дисперсной фазы  $10^{-9} - 10^{-7}$  м;
  - в) дисперсные системы с твердой дисперсной фазой;
  - г) дисперсные системы, которые по размеру частиц дисперсной фазы принадлежат к гомогенным системам.
2. Указать, какие ионы адсорбируются на поверхности агрегата при образовании мицеллы:
  - а) ионы, которые имеют заряд, противоположный заряду агрегата;
  - б) ионы, концентрация которых в данном растворе максимальна;



Количество вещества KCl  $\nu = CV = 0,025 \text{ моль/л} \cdot 0,015 \text{ л} = 0,000375 \text{ моль} = 0,375 \text{ ммоль}$ .

Количество вещества KCl  $\nu = CV = 0,005 \text{ моль/л} \cdot 0,085 \text{ л} = 0,000425 \text{ моль} = 0,425 \text{ ммоль}$ .

Следовательно, в избытке будет  $\text{AgNO}_3$ . Это значит, что на поверхности агрегата будут адсорбироваться катионы  $\text{Ag}^+$ , которые обуславливают позитивный заряд гранулы. Противоионами будут нитратные ионы. В целом мицелла электронейтральная.

Формула мицеллы будет иметь такой вид:



4. Правильные ответы в) и г).

Пептизация - это процесс перехода свежееобразованного осадка в коллоидное состояние. Такое явление может происходить при добавлении к осадку электролита, который содержит ионы, способные адсорбироваться на частицах осадка по правилам избирательной адсорбции (адсорбционная пептизация).

Пептизация возможна также в определенных случаях при промывании осадка растворителем, если осадок содержал значительную концентрацию одного из исходных реагентов, потому что не был тщательным образом отмыт.

5. Правильный ответ в).

Поскольку примеси являются электролитами, лучше применить электродиализ.

6. Правильный ответ г).

Аппарат “искусственная почка” работает по принципу компенсационного вивидиализа (прижизненного). Кровь больного проходит по трубкам с полупроницаемыми стенками, которые омываются физраствором, содержащим жизненно необходимые вещества, которые должны оставаться в крови.

## Тема 17. Коллоидные растворы, их коагуляция.

### Грубодисперсные системы (аэрозоли, суспензии, эмульсии)

#### 1. Актуальность темы

Все биологические жидкости организма: кровь, внутриклеточная жидкость, лимфа, моча, спинномозговая жидкость и другие являются сложными дисперсными системами. Для них очень важными факторами являются



постоянство рН, электролитного и белкового состава. Изменение этих параметров может привести к коагуляции гидрофобных частиц, эритроцитов и белков.

Коагуляционные процессы происходят и при сворачивании крови - комплексе ферментативных реакций, которые, с одной стороны, обеспечивают минимальную потерю крови, а с другой - вызывают образование тромбов в кровеносных сосудах.

Во многих случаях в клинических лабораториях выполняют комплекс анализов по исследованию сворачивания крови (коагуляционного гемостаза), а в состав общего клинического анализа крови входит определение СОЭ (скорости оседания эритроцитов).

Знание особенностей коагуляционных процессов играет важную роль при консервировании и хранении крови, применении современных тромборезистентных материалов.

Большое значение для нормального функционирования организма имеет явление коллоидной защиты. Белки, полисахариды и некоторые другие природные полимеры адсорбируются на поверхности коллоидных гидрофобных частиц, увеличивают их гидрофильность и повышают стабильность, защищая от коагулирующего действия электролитов. Частицы жира, холестерина, нерастворимых фосфатов, уратов и оксалатов кальция находятся в жидкостях организма в таком “защищенном” состоянии. Защитное действие белков способствует повышению концентрации нерастворимых веществ: протеины сыворотки крови увеличивают “растворимость” кальций карбоната почти в пять раз, высокое содержание в молоке кальций фосфата также связано с защитным действием белков. Некоторые патологические процессы, а также старение организма изменяют концентрацию и защитные свойства белков и полисахаридов, что приводит к образованию холестериновых бляшек на стенках сосудов, камней в почках, мочевом и желчном пузырях.

Явление коллоидной защиты используется при изготовлении лекарственных средств. В медицине широко применяют золи серебра (колларгол, протаргол, лизергин), золота, ртути и радиоактивных изотопов, которые защищены альбуминами, казеином, желатином, декстрином и пектинами.

## **2. Конкретные цели**

Объяснять физико-химические основы коагуляции коллоидных растворов и определение порога коагуляции.

## **3. Базовые знания, умения, навыки, необходимые для изучения темы**

Уметь писать строение мицеллы золя.

Иметь представление об электролитах и их диссоциации.

Знать характеристику ионов (заряд, радиус, гидратная оболочка).

Иметь представление о белках и полисахаридах как естественных полимерах.

Знать суть адсорбции на поверхности раздела фаз.

Иметь представление о грубодисперсных системах (аэрозоли, суспензии, эмульсии).

## **4. Задания для самостоятельной работы во время подготовки к занятию**

#### 4.1. Теоретические вопросы к занятию:

1. Кинетическая и агрегативная стойкость лиозолей. Факторы стойкости.
2. Коагуляция. Механизм коагулирующего действия электролитов.
3. Порог коагуляции, его определение.
4. Правило Шульце-Гарди.
5. Процессы коагуляции при очистке питьевой воды и сточных вод.
6. Коллоидная защита, ее биологическая роль.
7. Грубодисперсные системы:
  - 1) Аэрозоли, методы получения и свойства. Медицинское применение.
  - 2) Суспензии, методы получения и свойства. Медицинское применение.
  - 3) Эмульсии, методы получения и свойства. Медицинское применение.
8. Полуколлоидные мыла. Мицеллообразование в растворах полуколлоидов.

#### 4.2. Практическая работа (задание), которая выполняется студентами на занятии

##### Определение порога коагуляции золя феррум (III) гидроксида при действии электролита KCl

##### 1. Приготовление разведенных растворов электролита KCl

Взять 5 пробирок. В первую пробирку налить 10 мл раствора электролита KCl, а в четыре других пробирки - по 9 мл дистиллированной воды. Концентрация эквивалента KCl в первой пробирке 2,0 моль/л. Перенести 1 мл раствора из первой пробирки во вторую, после перемешивания из второй пробирки 1 мл раствора перенести в третью, из третьей - в четвертую, потом из четвертой - в пятую. Из последней пробирки, после перемешивания, 1 мл раствора вылить. Таким образом, получаем пять растворов электролита, концентрация которых постепенно уменьшается в 10 раз в каждой пробирке.

##### 2. Проведение коагуляции

Прибавить ко всем растворам электролитов по 1,0 мл золя феррум (III) гидроксида и перемешать. Через 5-10 минут отметить пробирки, в которых произошла коагуляция золя.

Определить наименьшую концентрацию раствора электролита, которая вызвала коагуляцию.

##### 3. Расчет порога коагуляции электролита

$$C_{\text{пор}} = \frac{V_{\text{эл}} \cdot C_{\text{min}}}{V_3 + V_{\text{эл}}},$$

где  $C_{\text{пор}}$  - порог коагуляции, ммоль/л;

$V_{\text{эл}}$  - объем раствора электролита, мл;

$C_{\text{min}}$  - минимальная молярная концентрация эквивалента электролита, ммоль/л;

$V_3$  - объем золя, мл.

Результаты исследования и расчета занести в таблицу 20.

Таблица 20

Электролит	Исходная концентрация, ммоль/л	Пробирки, где произошла коагуляция	$C_{\min}$ , ммоль/л	$C_{\text{пор}}$ , ммоль/л
KCl	2000			

### Материалы для самоконтроля

1. Указать факторы, которые определяют стойкость коллоидных растворов:  
1 - знак заряда частицы;  
2 - величина заряда частицы;  
3 - толщина диффузного слоя;  
4 - вид ионов в диффузном слое;  
5 - броуновское движение коллоидных частиц;  
6 - величина электрокинетического потенциала.  
а) 1, 2, 3, 6; б) 2, 3, 5, 6; в) 1, 2, 4, 5; г) 1, 3, 4, 5.
2. Выбрать факторы, которые вызывают коагуляцию золя:  
1 - изменение температуры;  
2 - добавление растворителя;  
3 - изменение давления;  
4 - добавление электролита;  
5 - добавление водоотнимающих средств.  
а) 1, 2, 3; б) 1, 3, 4; в) 1, 4, 5; г) 2, 3, 5.
3. Выбрать факторы, от которых зависит порог коагуляции и коагулирующая способность ионов:  
а) концентрация иона; в) заряд иона;  
б) степень гидратации иона; г) температура.
4. Выбрать электролит, для которого порог коагуляции золя с отрицательным зарядом частиц будет минимальным:  
а)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; б)  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; в)  $\text{CaCl}_2$ ; г)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .
5. Указать, к какому электроду будут двигаться частицы золя при электрофорезе, если при исследовании коагуляции этого золя получены такие значения порогов коагуляции для электролитов (ммоль/л):  
 $\text{K}_3\text{PO}_4$  - 0,02;  $\text{MgSO}_4$  - 1,5;  $\text{FeCl}_3$  - 201,3.  
а) к катоду; в) к аноду;

- б) частицы не двигаются; г) определить невозможно.
6. Выбрать правильную характеристику явления антагонизма ионов при коагуляции:
- а) невозможность ионов существовать одновременно в одном растворе в результате реакции между ними;
  - б) снижение растворимости ионов при совместном нахождении в растворе;
  - в) снижение порогов коагуляции ионов при общей коагуляции;
  - г) снижение коагулирующей способности ионов при общей коагуляции.
7. Выбрать вещества, которые в организме человека осуществляют коллоидную защиту:
- а) электролиты; б) холестерол; в) белки; г) полисахариды.
8. Выбрать ответ, который правильно объясняет суть защитного действия ВМС:
- а) молекулы ВМС адсорбируются на поверхности коллоидных частиц и увеличивают их размеры, повышая стабильность коллоидной системы;
  - б) молекулы ВМС, одновременно адсорбируясь на нескольких коллоидных частицах способствуют образованию больших по размерам агрегатов;
  - в) молекулы ВМС адсорбируют на своей поверхности ионы электролитов, предотвращая коагуляцию коллоидной системы;
  - г) молекулы ВМС, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, способствуют образованию большей по размерам гидратной оболочки.
9. Указать, как называется процесс снижения стойкости коллоидного раствора при добавлении небольшого количества ВМС, недостаточного для защитного действия, который сопровождается осаждением дисперсной фазы.
- а) седиментация; в) флотация;
  - б) флокуляция; г) взаимная коагуляция;

### Правильные ответы

1. Правильный ответ б).  
Стойкость коллоидных растворов обуславливают такие факторы агрегативной стойкости: величина заряда, толщина диффузного слоя (гидратной оболочки), величина дзета-потенциала, и фактор кинетической стойкости - броуновское движение частиц. От знака заряда частицы и природы ионов диффузного слоя стойкость коллоидных растворов не зависит.
2. Правильный ответ в).  
Изменение температуры, добавление электролита и водоотнимающих средств - факторы, которые нарушают стойкость коллоидных систем и способствуют их коагуляции. Изменение давления почти не влияет на состояние жидких систем, а добавление растворителя, в подавляющем большинстве случаев, повышает

стабильность коллоидных систем, потому что при этом уменьшается концентрация дисперсной фазы.

3. Правильные ответы б) и в).

Порог коагуляции определяется количеством электролита, который вызывает коагуляцию золя, а коагулирующая способность является величиной, обратной порогу коагуляции. Сила иона, как коагулянта, определяется зарядом иона и степенью гидратации (радиусом гидратированного иона). Причем, чем больше заряд и меньше степень гидратации тем меньше порог коагуляции и больше коагулирующая способность иона. Температура в одинаковой степени влияет на коагуляционную способность всех ионов, то есть на коагуляцию в целом.

4. Правильный ответ г).

Поскольку частицы золя имеют отрицательный заряд, коагуляцию этого золя будут вызывать катионы. Согласно правилу Шульце-Гарди, наименьшее значение порога коагуляции будет иметь катион с максимальным зарядом, то есть катион алюминия. Следовательно, для алюминий нитрата порог коагуляции будет наименьшим.

5. Правильный ответ а).

Сделаем предположение, что коагуляцию вызывают катионы, тогда максимальный порог коагуляции имел бы калий фосфат (заряд катиона +1), а минимальный порог коагуляции - феррум хлорид (III) (заряд катиона +3). Это предположение не отвечает полученным данным и должно быть отброшено. Проанализируем предположение, что коагуляцию вызывают анионы, тогда калий фосфат (заряд аниона -3) должен иметь наименьшее значение порога коагуляции, а феррум (III) хлорид (заряд аниона -1) - наибольшее. Это предположение подтверждается результатами исследования.

Следовательно, если коагуляцию золя вызывают анионы, то заряд частиц золя положительный. При электрофорезе эти частицы будут двигаться к катоду (отрицательно заряженному электроду).

6. Правильный ответ г).

Явление антагонизма ионов при коагуляции проявляется в том, что при общей коагуляции этих ионов порог коагуляции иона будет больше, чем при индивидуальном действии, а, соответственно, коагулирующая способность - меньше.

7. Правильные ответы в) и г).

В организме человека коллоидную защиту осуществляют такие высокомолекулярные соединения: белки, полисахариды. Они адсорбируются на гидрофобных частицах кальций фосфата и кальций карбоната, липидах, других трудно растворимых в воде соединений, намного повышая их гидрофильность, а, значит, и стойкость.

8. Правильный ответ г).

Гидрофильные молекулы ВМС адсорбируются на поверхности коллоидных частиц, например, молекулы белка на липидных частицах в крови. При этом частица, которая образуется, хотя и становится больше по размеру и принципиально менее стойкой, за счет большой гидратной оболочки приобретает большую стабильность. Оболочка предотвращает слипание коллоидных частиц под действием сил притяжения при их взаимном сближении. В целом гидрофобный золь становится гидрофильным.

9. Правильный ответ б).

При добавлении к коллоидным растворам некоторых видов ВМС (в первую очередь, полиэлектролита с линейными молекулами) в небольших количествах, недостаточных для защитного действия, происходит явление, которое называется флокуляцией. В таких случаях полимерные макромолекулы отдельными частями цепи адсорбируются на разных коллоидных частицах, объединяя их в единственный агрегат. Стойкость таких агрегатов намного меньше, чем отдельных коллоидных частиц, потому наблюдается образование осадков - флокулятов.

## **Тема 18. Физико - химия растворов биополимеров**

### **1. Актуальность темы**

Без таких высокомолекулярных соединений как белки, полисахариды и нуклеиновые кислоты, невозможно представить функционирование живого существа. Биополимеры в организме выполняют такие важнейшие функции: катализируют биохимические процессы, хранят и передают генетическую информацию, выполняют защитную, опорную и структурную функции, принимают участие в свертывании крови, являются резервными питательными веществами, поддерживают онкотическое давление плазмы крови.

При изменении рН крови белки теряют заряд (изоэлектрическое состояние), нарушается их структура и функции.

При голодании белок не поступает с продуктами питания, при болезнях печени нарушается образование белка, при болезнях почек белок уходит с мочой. В этих случаях уменьшается содержание белка в крови и онкотическое давление плазмы крови, поэтому вода из кровяного русла поступает в окружающие ткани – образуются отеки.

В медицине и фармации применяются искусственные и синтетические полимеры. Из них изготавливают протезы зубов и десен, заменители тканей, плазмы крови, сосудов, костей. Они используются также в аппарате “искусственная почка” и тому подобное. Полимеры применяются для изготовления современных лекарственных форм, пролонгации действия лекарств в организме.

### **2. Конкретные цели**

Интерпретировать физико-химические свойства белков, которые являются структурными компонентами всех тканей организма.

Делать выводы относительно заряда растворенных биополимеров на основании их изоэлектрической точки.

### **3. Базовые знания, умения, навыки, необходимые для изучения темы**

Иметь представление о высокомолекулярных соединениях (полимеры).

Знать строение белков.

Уметь объяснять возникновение заряда белка, как амфотерного полиэлектролита.

### **4. Задания для самостоятельной работы во время подготовки к занятию**

#### **4.1. Теоретические вопросы к занятию:**

1. Особенности растворов высокомолекулярных соединений (ВМС).
2. Механизм набухания и растворения ВМС и зависимость от разных факторов. Роль набухания в физиологии организмов.
3. Изоэлектрическая точка белка и методы ее определения.
4. Застудневание растворов ВМС. Свойства студней.
5. Аномальная вязкость растворов ВМС. Вязкость крови.
6. Осмотическое давление растворов биополимеров. Уравнение Галлера. Онкотическое давление плазмы крови.

#### **4.2. Практическая работа, которая выполняется студентами на занятии**

##### **Определение изоэлектрической точки белка желатины по максимуму осаднения**

Налить в пять пробирок такие объемы растворов уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) и ацетата натрия ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), чтобы получить в каждой из пяти пробирок по 10 мл ацетатного буферного раствора с разными значениями рН (табл. 22). В каждую пробирку прибавить по 0,5 мл раствор желатины с массовой долей 1% и перемешать. Потом в каждую пробирку прибавить (при интенсивном перемешивании) по 2 мл этилового спирта и оставить пробирки на 10 мин. Определить, в какой пробирке и при каком значении рН наблюдается наибольшее помутнение раствора. Это значение рН и будет отвечать изоэлектрической точке желатины. Результаты опыта занести в таблицу 22.

Таблица 22

№ п/п	Объемы растворов, мл		рН	№ пробирки с максимальным помутнением	рН раствора с максимальным помутнением	ИЭТ
	$\text{CH}_3\text{COOH}$ (0,2 моль/л)	$\text{CH}_3\text{COONa}$ (0,2 моль/л)				
1	9,75	0,25	3,17			
2	8,90	1,10	3,85			
3	5,35	4,65	4,70			
4	1,70	8,30	5,45			
5	0,25	9,75	6,35			

## Материалы для самоконтроля

1. Выбрать признаки, которые по современным теоретическим взглядам характеризуют растворы ВМС:  
1 - гомогенные, 4 - грубодисперсные,  
2 - гетерогенные, 5 - молекулярного строения,  
3 - истинные, 6 - мицеллярного строения.  
а) 1, 3, 5; б) 2, 4, 6; в) 1, 3, 6; г) 2, 4, 5.
2. Выбрать правильное определение изоэлектрической точки (ИЭТ) белка:  
а) это состояние макромолекулы белка, при котором она не имеет заряда;  
б) это значение рН раствора, при котором белковая молекула имеет положительный заряд;  
в) это значение рН раствора, при котором суммарный заряд белковой молекулы равняется нулю;  
г) это значение рН раствора, при котором белковая молекула имеет отрицательный заряд.
3. Указать, как изменится при набухании объем полимерного образца и объем системы полимер - растворитель в целом:  
а) объем образца и объем системы в целом уменьшаются;  
б) объем образца и объем системы в целом увеличиваются;  
в) объем образца увеличивается, а объем системы в целом уменьшается;  
г) объем образца уменьшается, а объем системы в целом увеличивается.
4. Указать, при каких значениях рН раствора набухание белка в нем будет минимальным:  
а)  $pH > ИЭТ$ ; б)  $pH < ИЭТ$ ; в)  $pH = ИЭТ$ ; г)  $pH = 7$ .

## Правильные ответы

1. Правильный ответ а).  
С современной точки зрения, растворы полимеров являются преимущественно гомогенными системами, дисперсную фазу которых составляют макромолекулы полимеров, которые имеют большие размеры, но поверхность которых не является поверхностью раздела фаз. Такие растворы относят к истинным растворам.
2. Правильный ответ в).
3. Правильный ответ в).  
При набухании происходит проникновение молекул растворителя в структуру полимера. При этом сам полимер не изменяется в размерах, а объем всей системы изменяется не намного. Потом происходит заметное увеличение объема полимера (увеличивается впитывание молекул растворителя, растет



расстояние между молекулами полимера), а объем системы в целом заметно уменьшается (“контракция”).

4. Правильный ответ в).

Молекулы белка являются амфотерными полиэлектролитами, которые, в зависимости от pH, приобретают большее, или меньшее количество положительных ( $-\text{NH}^{3+}$ ) или отрицательных ( $-\text{COO}^-$ ) зарядов.

При  $\text{pH} < \text{ИЭТ}$  суммарный заряд белковой молекулы будет положительным, при  $\text{pH} > \text{ИЭТ}$  - отрицательным, при  $\text{pH} = \text{ИЭТ}$  - будет равняться нулю. При  $\text{pH} = \text{ИЭТ}$  молекула белка будет незаряжена, поэтому она хуже гидратируется и набухание будет минимальным.

## **Занятие 19 - 20. Итоговый контроль усвоения модуля “Основы медицинской химии”**

### **Занятие 19. Итоговый контроль усвоения модуля “Основы медицинской химии”**

#### **Перечень теоретических вопросов к итоговому модульному контролю знаний**

Смысловой модуль 1. Гомогенные равновесия в биологических жидкостях

1. Электронная структура биогенных элементов. Типичные химические свойства элементов и их соединений (реакции без изменения степени окисления, с изменением степени окисления). Связь между местонахождением s-, p-, d-элементов в периодической системе и их содержанием в организме. Применение соединений s-, p-, d-элементов в стоматологической практике.
2. Растворы в жизнедеятельности. Энтальпийный и энтропийный факторы растворения и их связь с механизмом растворения.
3. Нитроген образует несколько оксидов, один из них продуцируется сосудами с целью их расширения, другой - применяют для наркоза. Назовите эти оксиды.
4. Какие галогены в живом организме находятся в виде простых гидратированных ионов?
5. К какому иону центральная нервная система является наиболее чувствительной?
6. Растворимость газов в жидкостях и ее зависимость от разных факторов. Закон Генри-Дальтона. Влияние электролитов на растворимость газов. Растворимость газов в крови.
7. Растворимость твердых веществ и жидкостей. Распределение веществ между двумя жидкостями, которые не смешиваются. Закон распределения Нернста, его значение в явлении проницаемости биологических мембран.
8. Равновесие в растворах электролитов. Закон разбавления Оствальда.

9. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. pH биологических жидкостей.
10. Произведение растворимости. Условия образования и растворения осадков.
11. Типы протолитических реакций. Реакции нейтрализации, гидролиза и ионизации.
12. Гидролиз солей. Степень гидролиза, зависимость его от концентрации и температуры. Константа гидролиза.
13. Основы титриметрического анализа. Методы кислотно-основного титрования. Кислотно-основные индикаторы и принципы их подбора.
14. Буферные системы и их классификация, pH буферных растворов.
15. Механизм действия буферных систем.
16. Буферная емкость и факторы, от которых она зависит. Буферные системы крови.
17. Коллигативные свойства разбавленных растворов: снижение температуры замерзания, повышение температуры кипения. Законы Рауля. Криометрия и эбуллиометрия.
18. Коллигативные свойства разбавленных растворов - осмос. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Плазмолиз и гемолиз.
19. Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов. Изотонический коэффициент. Гипо-, гипер- и изотонические растворы в медицинской практике. Роль осмоса в биологических системах.
20. Можно ли рассчитать осмотическое давление раствора по данным криоскопии и эбуллиоскопии? Приведите схему расчетов.
21. Как можно рассчитать молярную массу вещества по данным криоскопии? Какой из растворителей нужно использовать для наиболее точного определения молярной массы: с большим значением криоскопической постоянной или с меньшим?

## Смысловой модуль 2. Гетерогенные равновесия в биологических жидкостях

1. Макроэргические соединения. АТФ как универсальный источник энергии для биохимических реакций. Характеристика макроэргических связей.
2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Теплота изобарного и изохорного процессов. Стандартные теплоты образования и сгорания веществ.
3. Термохимия. Закон Гесса. Термохимические превращения.
4. Термохимические расчеты и их использование для энергетической характеристики биохимических процессов.
5. Второй закон термодинамики. Энтропия. Энергия Гиббса.
6. Химическое равновесие. Термодинамические условия равновесия. Прогнозирование направления самопроизвольных процессов. Экзэргонические и эндэргонические процессы, которые происходят в организме.
7. Закон действующих масс. Константа химического равновесия. Способы ее выражения. Принцип Ле Шателье. Прогнозирование смещения химического равновесия.
8. Скорость химических реакций. Закон действующих масс для скорости химических реакций. Константа скорости реакции.
9. Реакции простые и сложные (последовательные, параллельные, сопряженные, обратимые, цепные). Фотохимические реакции и их роль в жизнедеятельности.

10. Порядок реакции. Реакции 1-го и 2-го порядка. Реакции нулевого порядка. Период полупревращения.
11. Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент. Правило Вант-Гоффа. Особенности температурного коэффициента скорости реакции для биохимических процессов.
12. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Понятие о теории активных столкновений и о теории переходного состояния.
13. Гомогенный и гетерогенный катализ. Особенности действия катализатора. Механизм катализа и его роль в процессах метаболизма.
14. Ферменты как катализаторы биохимических реакций. Зависимость ферментативного действия от концентрации фермента и субстрата, температуры и реакции среды.
15. Растворы комплексных соединений. Современные представления о строении комплексных соединений.
16. Классификация комплексных соединений (по природе лигандов и заряду внутренней сферы).
17. Константы неустойчивости и стойкости комплексных ионов. Внутрикомплексные соединения. Комплексные соединения в биологических системах. Представление о строении гемоглобина.
18. Какие комплексные соединения принадлежат к аквакомплексам?
19. Реализация какого типа связи является обязательной в комплексных соединениях?
20. Электродные потенциалы и механизм их возникновения. Уравнение Нернста. Нормальный (стандартный) электродный потенциал.
21. Нормальный водородный электрод.
22. Измерение электродных потенциалов. Электроды определения. Электроды сравнения.
23. Окислительно-восстановительные электродные потенциалы, механизм их возникновения, биологическое значение. Уравнение Петерса.
24. Окислительно-восстановительные реакции в организме. Прогнозирование их направления по стандартным значениям энергии Гиббса и по величинам окислительно-восстановительных потенциалов.
25. Гальванические элементы. Электродные процессы в ротовой полости.
26. Потенциометрия, ее использование в медико-биологических исследованиях.
27. Особенности растворов ВМС. Механизм набухания и растворения ВМС. Зависимость набухания и растворения ВМС от разных факторов. Роль набухания в физиологии организмов.
28. Изозлектрическая точка белка и методы ее определения.
29. Застудневание растворов ВМС. Свойства студней.
30. Аномальная вязкость растворов ВМС. Вязкость крови и других биологических жидкостей. Осмотическое давление растворов биополимеров. Уравнение Галлера. Онкотическое давление плазмы и сыворотки крови.
31. Мембранное равновесие Доннана.
32. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе. Уравнение Гиббса. Ориентация молекул в поверхностном слое и структура биологических мембран.

33. Уравнение Ленгмюра.
34. Адсорбция из растворов на поверхности твердого тела. Уравнение Фрейндлиха.
35. Физико-химические основы адсорбционной терапии.
36. Адсорбция электролитов (избирательная и ионообменная). Правило Панета-Фаянса.
37. Иониты и их использование в медицине.
38. Классификация хроматографических методов исследования по признакам механизма распределения веществ, агрегатного состояния фаз и техники исполнения. Использование хроматографии в медико-биологических исследованиях.
39. Дисперсные системы и их классификация. Способы получения и очистки коллоидных растворов. Диализ, электродиализ, ультрафильтрация. “Искусственная почка”.
40. Молекулярно кинетические свойства коллоидных систем (броуновское движение, диффузия, осмотическое давление).
41. Оптические свойства коллоидных систем. Ультрамикроскопия. Строение коллоидных частиц.
42. Электрокинетический потенциал коллоидных частиц. Электрофорез, его использование в медицине и медико-биологических исследованиях. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского.
43. Кинетическая и агрегативная стойкость лиозолей. Факторы стойкости. Механизм коагулирующего действия электролитов.
44. Порог коагуляции, его определение. Правило Шульце-Гарди. Процессы коагуляции при очистке питьевой воды и стоковых вод. Коллоидная защита, ее биологическая роль.
45. Грубодисперсные системы (аэрозоли, суспензии, эмульсии). Получение и свойства. Медицинское применение. Полуколлоиды.

## **Занятие 20. Итоговый контроль усвоения модуля “Основы медицинской химии”.**

### **Контроль практических навыков. Тестовые задания**

См. п.4.2. и материалы для самоконтроля в каждом практическом занятии.

### **Рекомендованная литература**

1. Біонеорганічна, фізколоїдна і біоорганічна хімія. Вибрані лекції : Навч. Посібник / Гоцуляк Л.О., Мардашко О.О., Єригова С.Г. та ін.; за ред. Гоцуляка Л.О. – Одеса: Одес. держ. мед. ун-т, 1999. – 248 с.
2. Губський Ю.І. Біологічна хімія. – Київ-Тернопіль: Укрмедкнига, 2000. – 508 с.
3. Калибачук В.А., Грищенко Л.И., Галинская В.И., Гождинский С.М., Овсян-

- нікова Т.А., Самарський В.А. Медична хімія. – Київ: Медицина, 2008. – 400 с.
4. Калібабчук В.О., Грищенко Л.І., Галинська В.І., Гождзінський С.М., Овсянникова Т.О., Самарський В.А. Медична хімія. – Київ: Інтермед, 2006. – 460с.
  5. Медична хімія: підручник / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук.– К.: СВС «Медицина», 2013. – 336с.
  6. Миронович Л.М., Мардашко А.А. Медична хімія: Учеб. пособие. – К.: Каравелла, 2008. – 160 с.
  7. Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П. Медична хімія. – Вінниця: Нова книга, 2006. – 775с.
  8. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1975. – 255с.
  9. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. – К.: Ірпінськ: ВТФ «Перун», 1998, – 480с.
  10. Садовнича Л.П., Хухрянський В.Г., Цыганенко А.Я. Биофизическая химия. – К.: Вища школа, 1986. – 272с.
  11. Хухрянський В.Г., Цыганенко А.Я., Павленко Н.В. Химия биогенных элементов: Учеб. пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. – К.: Вища шк., 1990. – 207 с.