

Министерство здравоохранения Республики Беларусь
Учреждение образования
«Гомельский государственный медицинский университет»

Кафедра общей и биоорганической химии

Авторы:

А.К. Довнар, старший преподаватель кафедры;
Ж.Н. Громько, старший преподаватель кафедры;
М.В. Одинцова, старший преподаватель кафедры;
А.А. Шихалова, преподаватель кафедры.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

для проведения лабораторного занятия
по учебной дисциплине «Медицинская химия»
для студентов
I курса лечебного факультета,
обучающихся по специальности 7-07-0911-01 «Лечебное дело»

Тема 8: Общая характеристика растворов. Гетерогенные равновесия

Время: 2 часа

Утверждено на заседании кафедры
общей и биоорганической химии
(протокол от 31.08.2024 № 9)

УЧЕБНАЯ И ВОСПИТАТЕЛЬНАЯ ЦЕЛЬ, ЗАДАЧИ, МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ

Учебная цель:

- формирование у студентов базовой профессиональной компетенции для решения диагностических, научно-исследовательских и иных задач профессиональной деятельности на основе знаний о растворах;
- формирование представлений о термодинамике процесса растворения, а также о влиянии различных факторов на растворимость веществ;
- ознакомление с закономерностями образования и растворения труднорастворимых электролитов.

Воспитательная цель:

- развить свой целостно-личностный, духовный потенциал;
- сформировать качества патриота и гражданина, готового к активному участию в экономической, производственной, социально-культурной и общественной жизни страны;
- научиться соблюдать учебную и трудовую дисциплину, нормы медицинской этики и деонтологии;
- осознать социальную значимость своей будущей профессиональной деятельности.

В результате проведения занятия студент должен

знать:

- понятия о растворах, растворителях и растворимости веществ;
- способы классификации растворов;
- термодинамику процесса растворения;
- факторы, влияющие на растворимость веществ;
- особенности растворения газов, жидкостей и твердых веществ в воде;
- гетерогенные равновесия, константы растворимости;
- условия образования осадков труднорастворимых электролитов;
- процесс формирования костной ткани;

уметь:

- объяснять причины изменения растворимости различных веществ в воде;
- предсказывать тепловой эффект растворения веществ различного агрегатного состояния в воде;
- определять условия образования и растворения осадков на основании значений констант растворимости;
- приводить уравнения химических реакций образования минеральной части костной ткани;
- объяснять причины нарушения образования костной ткани человека с химической точки зрения;

владеть:

- навыками проведения расчетов по определению растворимости труднорастворимых электролитов, концентраций ионов в их насыщенных растворах.

Мотивация для усвоения темы:

Растворы играют важную роль как в живой, так и в неживой природе. Сложные физико-химические процессы в организме человека протекают в растворах. Активность ферментов, чувствительность рецепторов и электрофизиологические явления на мембранах клеток зависят от водно-электролитного состава окружающих биологических жидкостей. Значительное количество лекарственных средств вводится в организм больных в виде растворов.

Изучение свойств растворов дает возможность будущему врачу сформировать представление о многогранной роли растворов и гетерогенных равновесий в жизнедеятельности организма.

Глубокое понимание закономерностей образования и растворения труднорастворимых солей в организме человека позволяет понять механизм формирования вещества костной ткани, действие кальциевого буфера, физико-химические основы развития таких заболеваний, как мочекаменная болезнь, рахит, подагра и др., а также обосновать ряд терапевтических мероприятий и диагностических методов исследования.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОСНАЩЕНИЕ

1. Методические рекомендации для студентов по теме «Общая характеристика растворов. Гетерогенные равновесия».
2. Учебные таблицы:
 - а) периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева;
 - б) таблица растворимости кислот, оснований и солей.
3. Справочные материалы по основным физико-химическим величинам.
4. Химические реактивы и оборудование, необходимые для проведения лабораторной работы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ

1. Растворы, растворимость, термодинамика растворения.
2. Растворимость газов в воде. Влияние температуры, давления и растворенных электролитов на растворимость газов.
3. Растворимость жидкостей друг в друге. Закон распределения Нернста-Шилова как теоретическая основа экстракции.
4. Растворимость твердых веществ в воде. Гетерогенное равновесие «труднорастворимый электролит – его ионы в насыщенном растворе». Константа растворимости. Условия формирования осадка труднорастворимого электролита.

ХОД ЗАНЯТИЯ

Теоретическая часть

1. РАСТВОРЫ, РАСТВОРИМОСТЬ, ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ

Растворы – гомогенные устойчивые системы переменного состава, состоящие минимум из двух компонентов: растворителя и растворенного вещества.

С точки зрения термодинамики все компоненты раствора равноценны; растворителем принято считать компонент, агрегатное состояние которого

совпадает с агрегатным состоянием раствора. Если нельзя определить растворитель по этому признаку, то им считается компонент с большей массой.

Классификация растворов:

1) *по агрегатному состоянию:*

а) газообразные: воздух, карбоген (смесь O_2 и CO_2 , применяемая для активации дыхательного центра);

б) жидкие: водные растворы кислот, солей, щелочей, биологические жидкости человека;

в) твердые: сплавы металлов, растворы H_2 в платиновых металлах;

2) *по размеру частиц растворенного вещества:*

а) истинные (молекулярные) растворы – однородные гомогенные системы с размером частиц $< 10^{-9}$ м (растворы глюкозы, $NaCl$ и т.д.);

б) коллоидные растворы – неоднородные ультрамикрорегетерогенные системы с размером частиц $10^{-7} - 10^{-9}$ м (плазма крови, лимфа);

в) грубодисперсные системы – неоднородные гетерогенные системы с размером частиц $10^{-5} - 10^{-7}$ м (эмульсии, суспензии, порошки, мази, кремы и т.д.);

3) *по концентрации растворенного вещества:*

а) разбавленные – небольшое содержание растворенного вещества;

б) концентрированные – растворы с высоким содержанием растворенного вещества;

4) *по степени насыщенности:*

а) насыщенные – растворы, в которых при данной температуре вещество больше не растворяется или растворы, находящиеся в равновесии с избытком растворяемого вещества;

б) ненасыщенные – содержат меньше растворенного вещества, чем насыщенные;

в) пересыщенные – содержат больше растворенного вещества, чем насыщенные.

Роль растворов в жизнедеятельности организма:

1) биологические жидкости – растворы (состав крови сходен с составом морской воды);

2) усвоение питательных веществ и лекарственных препаратов происходит в растворенном виде;

3) в растворах протекают биохимические реакции.

Растворение – это самопроизвольный обратимый физико-химический процесс, включающий 3 основные стадии:

1) стадия атомизации – разрушение кристаллической решетки растворяемого вещества; процесс эндотермический ($\Delta_{ат} H > 0$);

2) стадия сольватации (гидратации) – образование сольватных (гидратных) оболочек вокруг частиц растворенного вещества; процесс экзотермический ($\Delta_{сол} H < 0$);

3) стадия диффузии – равномерное распределение растворенного вещества по всему объему раствора, ($\Delta_{диф} H \approx 0$).

Таким образом, теплота растворения ($\Delta_p H$) является величиной интегральной:

$$\Delta_p H = \Delta_{ат} H + \Delta_{сол} H + \Delta_{диф} H,$$

где $\Delta_r H$ – тепловой эффект растворения 1 моль вещества в бесконечно большом объеме растворителя.

При растворении большинства твердых веществ $\Delta_r H > 0$, т.к. теплота, поглощаемая на стадии атомизации не компенсируется теплотой, выделяющейся на стадии сольватации. При растворении газов $\Delta_r H < 0$, т.к. при их растворении атомизация не протекает (газообразные вещества не образуют кристаллических решеток). При растворении жидкостей друг в друге $\Delta_r H \approx 0$, т.к. главной стадией растворения является диффузия, протекающая без заметного теплового эффекта.

2. РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ВОДЕ. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ И РАСТВОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ.

Растворимость (S) – способность вещества растворяться в данном растворителе при данной температуре. **Растворимость равна содержанию растворенного вещества в его насыщенном растворе.**

К важнейшим факторам, влияющим на растворимость, относят:

1) природу веществ: «подобное растворяется в подобном», т.е. полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях, а неполярные вещества – в неполярных растворителях;

2) температуру;

3) давление (только для газообразных веществ).

Растворение газов в воде можно представить схемой:



В соответствии с принципом Ле Шателье, при повышении температуры данное равновесие смещается влево, т.е. растворимость уменьшается, а при понижении температуры – вправо, растворимость увеличивается.

В таблице 1 показано влияние температуры на растворимость некоторых газов в воде.

Таблица 1 – Растворимость газов (л/1л H_2O) при $p = 1$ атм.

Газ	Температура, °C		
	0	20	100
N_2	0,0235	0,0154	0,0095
O_2	0,0489	0,0310	0,0172
NH_3	1150	690	95

В соответствии с принципом Ле Шателье, при увеличении давления равновесие смещается вправо, т.е. растворимость газов растет.

Зависимость растворимости газа от давления описывается **уравнением Генри** (1803 г.): количество газа, растворенного при данной температуре в определенном объеме жидкости, прямо пропорционально парциальному давлению газа.

$$S = k \cdot p,$$

где k – константа Генри;

p – давление газа над раствором.

Уравнение Генри позволяет вскрыть причины возникновения *кессонной болезни*. Она возникает у водолазов, летчиков и представителей других профессий, которые по роду деятельности быстро переходят из среды с высоким давлением в среду с низким давлением.

В период пребывания человека в среде с высоким давлением его кровь и ткани насыщаются азотом (N_2) и частично углекислым газом (CO_2). При быстром переходе человека в среду с низким давлением происходит выделение избыточных количеств растворенных газов, которые не успевают диффундировать через легкие и образуют газовые пробки в тканях и кровеносных сосудах. Это приводит к закупорке и разрыву кровеносных капилляров, накоплению пузырьков газа в подкожной жировой клетчатке, в суставах, в костном мозге. В тяжелых случаях кессонная болезнь может привести к гибели человека.

На растворимость газов влияет присутствие электролитов в растворе. Эта зависимость описывается **уравнением Сеченова**:

$$S = S_0 \cdot e^{-kC},$$

где S и S_0 – растворимость газа в растворе электролита и чистой воде;

C – концентрация электролита;

k – константа Сеченова.

Из уравнения следует, что чем выше концентрация электролита в растворе, тем ниже растворимость газов. Поэтому растворимость газов в воде больше, чем в плазме.

3. РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ ДРУГ В ДРУГЕ. ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕРНСТА-ШИЛОВА КАК ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОСНОВА ЭКСТРАКЦИИ

Растворение жидкости в воде можно представить схемой:



Основной стадией растворения жидкости в жидкости является диффузия, скорость которой возрастает с увеличением температуры. Соответственно, взаимная растворимость жидкостей усиливается с ростом температуры.

Различают три типа жидкостей:

а) неограниченно растворимые друг в друге: H_2SO_4 / H_2O , C_2H_5OH / H_2O ;

б) ограниченно растворимые: C_6H_6 / H_2O ;

в) абсолютно нерастворимые: Hg / H_2O .

Если в систему из двух несмешивающихся жидкостей добавить третий компонент, то отношение его концентраций в каждой жидкости есть величина постоянная при данной температуре (**закон распределения Нернста-Шилова**).

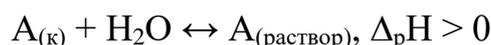
Закон Нернста-Шилова – теоретическая основа экстракции.

Экстракцией называется физический процесс разделения гомогенной смеси (раствора) двух и более веществ на составляющие компоненты с помощью вспомогательного растворителя – экстрагента, добавление которого вызывает расслаивание раствора. Экстрагент выбирается с таким расчетом, чтобы он не смешивался с исходным раствором и хорошо растворял в себе экстрагируемый

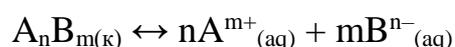
компонент. Например, экстрагентом для извлечения йода из воды может служить четыреххлористый углерод (CCl_4).

4. РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ «ТРУДНОРАСТВОРИМЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ – ЕГО ИОНЫ В НАСЫЩЕННОМ РАСТВОРЕ». КОНСТАНТА РАСТВОРИМОСТИ. УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОСАДКА ТРУДНОРАСТВОРИМОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Растворение твердых веществ описывается схемой:



Если растворяется труднорастворимый электролит (соль, основание или кислота), то устанавливается гетерогенное равновесие между твердым веществом и его ионами в насыщенном растворе, которое можно представить схемой:



Данное равновесие описывается при помощи константы растворимости K_s , являющейся константой гетерогенного равновесия:

$$K_s = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m$$

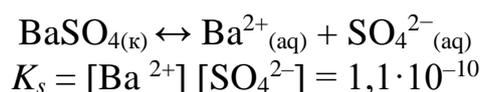
Для бинарных электролитов $n = m = 1$, следовательно

$$K_s = [A^+] \cdot [B^-]$$

Соответственно:

$$S^2 = K_s, \text{ и } S = \sqrt{K_s}$$

Например, при растворении в воде труднорастворимой соли BaSO_4 между осадком и раствором устанавливается равновесие, описываемое схемой:



Соответственно:

$$S = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Чем меньше K_s , тем ниже растворимость вещества и легче формируется осадок труднорастворимого электролита.

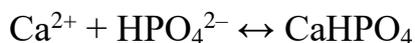
Условия образования осадка труднорастворимого электролита:

$$[A^+] \times [B^-] \geq K_s(AB)$$

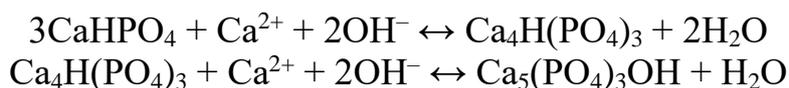
Осадок труднорастворимого электролита выпадает из насыщенных и пересыщенных растворов.

Гетерогенные процессы имеют важное значение в процессах жизнедеятельности организма. Одним из наиболее важных гетерогенных процессов *in vivo* является **образование костной ткани**. Основным минеральным компонентом костной ткани является кальций гидроксофосфат (гидроксоапатит) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

Процесс формирования костной ткани можно представить следующим образом. В крови при $pH = 7,4$ в приблизительно равных количествах находятся анионы $НРО_4^{2-}$ и $Н_2РО_4^-$, а также катионы $Са^{2+}$. После сравнения констант растворимости $СаНРО_4$ ($K_s = 2,7 \cdot 10^{-7}$) и $Са(Н_2РО_4)_2$ ($K_s = 1 \cdot 10^{-3}$), становится очевидным, что менее растворимой является соль $СаНРО_4$. Вследствие этого, именно $СаНРО_4$ образуется на первой стадии формирования костной ткани:



Дальнейшее формирование гидроксоапатита протекает в соответствии с уравнениями:



Константа растворимости гидроксоапатита $Са_5(РО_4)_3ОН$ очень мала ($K_s = 1 \cdot 10^{-58}$), что свидетельствует о высокой прочности костной ткани.

Замещение групп $ОН^-$ на ионы фтора приводит к образованию фторапатита $Са_5F(РО_4)_3$ – составного компонента зубной эмали.

При *избытке* ионов $Са^{2+}$ в крови равновесие сдвигается вправо и наблюдается обызвествление костей.

При *недостатке* $Са^{2+}$ равновесие сдвигается влево, происходит разрушение костной ткани. У детей это приводит к **рахиту**, у взрослых развивается **остеопороз**.

При недостатке кальция в костной ткани его место могут занять ближайшие электронные аналоги: бериллий и стронций. Их накопление вызывает соответственно **бериллиевый и стронциевый рахит** (повышенная ломкость и хрупкость костей)

При попадании *радиоизотопа Sr-90* в костную ткань происходит облучение костного мозга, что может привести к лейкозу и другим онкологическим заболеваниям. Кальций блокирует накопление организмом радиоактивного стронция.

Практическая часть

Инструктаж по правилам техники безопасности перед проведением лабораторной работы.

Лабораторная работа № 1

Получение труднорастворимых сульфатов щелочноземельных металлов и сравнение их растворимости

Выполнение опыта: внесите в три пробирки по 5-6 капель растворов солей, содержащих ионы $Ва^{2+}$, Sr^{2+} , $Са^{2+}$ и добавьте по 2-3 капли раствора серной кислоты; а в пробирку с $Са^{2+}$ – еще и 2-3 капли ацетона. Отметьте скорость появления осадков.

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Напишите молекулярные и молекулярно-ионные уравнения взаимодействия солей бария, стронция и кальция с серной кислотой. Укажите аналитические эффекты выполненных реакций.

2. Пользуясь значениями констант растворимости K_s , объясните, почему осадок $BaSO_4$ выпадает практически мгновенно, осадок $SrSO_4$ – спустя некоторое время, а осадок $CaSO_4$ выпадает только в присутствии ацетона или спирта.

Лабораторная работа № 2

Условия образования осадка труднорастворимого электролита магний карбоната

Выполнение опыта:

а) внесите в пробирку 5 мл 0,5 М раствора магний сульфата и добавьте 5 мл 0,5 М раствора натрий карбоната. Что наблюдаете?

б) внесите в пробирку 5 мл 0,005 М раствора магний сульфата и добавьте 5 мл 0,005 М раствора натрий карбоната. Что наблюдаете?

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Напишите молекулярное и молекулярно-ионное уравнение взаимодействия магний сульфата и натрий карбоната.

2. Сформулируйте условия формирования осадка труднорастворимого электролита магний карбоната. Объясните и подтвердите расчетами, почему при сливании равных объемов растворов $MgSO_4$ и Na_2CO_3 осадок $MgCO_3$ выпадает в одной из пробирок и не образуется в другой.

Контроль усвоения темы

Проводится в форме письменной самостоятельной работы студентов.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ И ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТА (СРС)

Время, отведенное на самостоятельную работу, может использоваться студентами на:

- подготовку к лабораторным занятиям;
- конспектирование учебной литературы;
- выполнение заданий для самоконтроля знаний;
- подготовку тематических докладов, рефератов, презентаций.

Основные методы организации самостоятельной работы:

- изучение тем и проблем, не освещаемых на учебных занятиях;
- написание реферата и оформление презентации;
- выполнение заданий для самоконтроля знаний.

Перечень заданий СРС:

1. Рассчитайте концентрацию катионов тяжелых металлов в их насыщенных растворах в моль/л и г/л при температуре 298 К?

- а) $AgNCS$, $K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$; с) $BaCO_3$, $K_s = 1,0 \cdot 10^{-9}$;
б) AgI , $K_s = 8,3 \cdot 10^{-17}$; д) PbS , $K_s = 2,5 \cdot 10^{-27}$;

Ответ: $1,05 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $1,13 \cdot 10^{-4}$ г/л; $9,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л; $9,83 \cdot 10^{-7}$ г/л;
 $3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $4,38 \cdot 10^{-3}$ г/л; $5,0 \cdot 10^{-14}$ моль/л; $1,04 \cdot 10^{-4}$ г/л

2. К раствору AgNO_3 с молярной концентрацией $0,005$ моль/л добавили равный объем раствора KNO_2 с молярной концентрацией $0,001$ моль/л. Выпадет ли осадок труднорастворимой соли AgNO_2 из приготовленного раствора? $K_s(\text{AgNO}_2) = 1,6 \cdot 10^{-4}$.

Ответ: осадок не выпадает

3. Рассчитайте растворимость BaSO_4 (в г/л) в воде, если известно, что константа растворимости данной соли составляет $1,1 \cdot 10^{-10}$. Сравните ее растворимость в воде и в растворе Na_2SO_4 .

Ответ: $2,45 \cdot 10^{-3}$ г/л

4. Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – это ядовитое вещество, присутствующее во многих растениях, включая шпинат. Кальций оксалат является труднорастворимой солью ($K_s = 3,0 \cdot 10^{-9}$ при 25°C), являющейся одним из компонентов почечных конкрементов, образующихся в почках при мочекаменной болезни.

Рассчитайте:

а) растворимость CaC_2O_4 в воде (моль/л и г/л);

б) молярные концентрации катионов кальция и оксалат-ионов в насыщенном растворе данной соли.

Ответ: а) $5,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $7,04 \cdot 10^{-3}$ г/л;

б) $5,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $5,5 \cdot 10^{-5}$ г/л.

Контроль СРС осуществляется в виде:

- оценки устного ответа на вопрос, сообщения, доклада или презентации;
- индивидуальной беседы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ткачев, С.В. Общая химия : учебное пособие / С.В. Ткачев, В.В. Хрусталеv. – Минск : Вышэйшая школа, 2020. – 495 с.

2. Калибабчук, В.А. Медицинская химия: учебник / В.А. Калибабчук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др.; под ред. В.А. Калибабчук. – 3-е изд., испр. – К.: ВСИ «Медицина», 2017. – С. 107-189.

3. Ершов, Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. В 2 кн. Книга 1: учебник для вузов /Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд; под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Юрайт, 2018. – Серия: Бакалавр. Академический курс. – С. 54-65.

4. Суворов, А.В. Общая химия. / А.В. Суворов, А.Б. Никольский. – СПб: Химия, 1994. – С. 266-268.

5. Ершов, Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для мед. спец. вузов /Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высш. шк., 2005. – С. 42-66.

6. Пузаков, С.А. Сборник задач и упражнений по общей химии: учеб. пособие для академического бакалавриата / С.А. Пузаков, В.А. Попков, А.А. Филиппова. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Юрайт, 2018. – Серия: Бакалавр. Академический курс. – С. 116-128.