

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И КАДРОВ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ  
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»

Кафедра химии

**ХИМИЯ**

**Учебно-методический комплекс**

*Для студентов специальности*  
*1-74 02 05 – Агрехимия и почвоведение;*  
*1-74 02 03 – Защита растений и карантин;*  
*1-74 02 04 – Плодоовощеводство*

Горки  
БГСХА  
2014

УДК 54  
ББК 24.1я73  
Х46

*Рекомендовано Научно-методическим советом  
УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия»  
26.02.2014 (протокол № 6)  
и методической комиссией агроэкологического факультета  
УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия»  
25.02.2014 (протокол № 6)*

Составители:

кандидаты сельскохозяйственных наук, доценты  
*О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Е. В. Мохова*  
кандидаты химических наук, доценты *Т. В. Булак, К. В. Седнев*

Рецензенты:

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент,  
заместитель директора по научной работе  
РУП "Институт почвоведения и агрохимии",  
*А. Ф. Черныш;*  
доктор сельскохозяйственных наук, заведующий кафедрой основ агрономии  
УО «Белорусский государственный аграрный технический университет»  
*И. П. Козловская*

**Химия: Учебно-методический комплекс:** учебно-методическое пособие / О. В.  
Х 46 Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2014. – 504 с.

Приведены курс лекций дисциплины «Химия» и указания по изучению разделов «Неорганическая химия», «Аналитическая химия», «Органическая химия», «Физическая химия» и «Коллоидная химия» на агрономическом факультете с учетом инновационных технологий обучения. В УМК предложены теоретические вопросы, типовые варианты заданий и методика их выполнения, а также лабораторные работы и рекомендуемая литература. Предлагаемый вариант пособия обеспечивает самостоятельную работу студента и индивидуализацию обучения.

Для студентов специальностей 1-74 02 05 – Агрохимия и почвоведение; 1-74 02 03 – Защита растений и карантин; 1-74 02 04 – Плодоовощеводство

УДК 54  
ББК 24.1я73

© УО «Белорусская государственная  
сельскохозяйственная академия»,  
2014

*Химия создала свой предмет. Эта творческая способность, подобная искусству, коренным образом отличает химию от остальных естественных наук.*

*Марселен Бергло*

*Химии никоим образом научиться невозможно, не видав самой практики и не принимаясь за химические операции.*

*М. В. Ломоносов*

*Все мы связываем с химической наукой прогресс в познании окружающего мира, новые методы его перестройки и усовершенствования. И не может быть в наши дни специалиста, который мог бы обойтись без знания химии.*

*Н. Семенов*

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Обеспечение достижения современных требований к качеству образования с учетом непрерывности и преемственности требует и соответствующей координации методического обеспечения. Современный учебно-методический комплекс (УМК) представляет собой систему средств обучения, представленную через непрерывно связанные между собой компоненты. В УМК нового поколения ведущей функцией является управление самостоятельной деятельностью студентов.

Перед специалистами сельского хозяйства стоят ответственные задачи по повышению плодородия почв и продуктивности земледелия, по рациональному и экологически безопасному применению средств химизации при возделывании сельскохозяйственных культур по современным технологиям. Поэтому агрономические кадры должны четко представлять возможности химии, чтобы грамотно внедрять достижения современной науки в области химизации в земледелие.

Химия составляет теоретическую основу биологических и агрономических наук. Химические знания необходимы для понимания вопросов экологии, почвоведения, агрономической химии, физиологии растений, микробиологии, химической защиты растений и процессов переработки продукции сельского хозяйства.

Изучение химии позволяет получить современное научное представление о материи и формах ее движения, о веществе как одном из видов движущейся материи, о механизме превращения химических соединений, о свойствах технических материалов и применении химических процессов в современной технике. Необходимо прочно усвоить основные законы и теории химии, овладеть техникой химических расчетов, выработать навыки самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых фактов.

На химические законы и методы исследования опираются все естественные науки, в том числе и агрономического блока. Используя современный арсенал физико-химических методов синтеза, анализа и выделения веществ, химия успешно объясняет важнейшие биологические закономерности на молекулярном и субмолекулярном уровнях. Изложенное выше обуславливает необходимость изучения студентами-агрономами общих закономерностей химических явлений, развития химического мышления и применения полученных знаний на практике.

Курс химии опирается на знание студентами основ химии, физики и математики в объеме программ обязательного среднего (полного) образования и лежит в основе общетеоретической подготовки специалистов (агрономов) и магистров в области сельского хозяйства.

**Целью изучения курса химии** студентами агрономических специальностей является формирование современного естественнонаучного мировоззрения, овладение базовыми знаниями в

области химии, теории химических процессов и методов их анализа, развитие навыков самостоятельной работы, необходимых для применения химических знаний при изучении специальных дисциплин и дальнейшей практической деятельности.

**Задачи учебной дисциплины «Химия»** – обеспечить будущих специалистов знаниями о свойствах химических элементов, химических реакциях, получении и превращении веществ, методах химического анализа и исследования растений, почв, удобрений. Изучение всех разделов химии позволяет создать прочный фундамент для изучения биологических и сельскохозяйственных наук и завершает цикл общеобразовательных дисциплин. Содержание дисциплины представлено в виде тем и разделов, которые характеризуются относительно самостоятельными укрупненными дидактическими единицами содержания обучения. Программа разработана на основе компетентностного подхода, требований к формированию компетенций, сформулированных в образовательных стандартах ОСВО 1-74 02 03-2013, ОСВО 1-74 02 04-2013 и ОСВО 1-74 02 05-2013:

Цель данной разработки – помочь студентам понять теоретические основы химии и комплексно рассмотреть вопросы курса. В УМК кратко и доступно изложена теория основных тем разделов неорганической, органической, физической и коллоидной химии.

Учебно-методический комплекс по дисциплине "Химия" составлен в соответствии с современным уровнем химической науки. В нем учтены специфические требования, которые предъявляются к специалистам агробиологического и экологического профилей сельскохозяйственного производства. УМК состоит из пяти разделов, охватывающих вопросы неорганической, аналитической, органической, физической и коллоидной химии: Самостоятельная работа студентов заключается в проработке материалов лекционного курса, выполнении блочно-модульных заданий, подготовке к лабораторным занятиям.

Дисциплина «Химия» преподается в течение трех семестров. Программой курса охватываются наиболее важные темы неорганической химии: основные понятия и законы; строение атома; периодический закон и система элементов Д. И. Менделеева; химическая связь и строение молекул; общие закономерности химических реакций; окислительно-восстановительные процессы, включены вопросы, касающиеся биогенных элементов, миграции элементов и вопросы. Знакомство с общетеоретическими положениями и с основными методами органической химии позволяет осмысливать весь огромный фактический материал этой науки. Основное внимание на практических занятиях уделяется вопросам теоретического характера, задающим уровень и направленность изучения всего теоретического материала, вопросам по выявлению закономерностей в изменении свойств и поведении рядов сходных веществ и обоснованию выявленных закономерностей с привлечением представлений структурной химии. Конечной целью физической химии является предсказание и управление направлением, временным ходом и результатами химической реакции в зависимости от природы реагирующих веществ и условий протекания процессов, как в природе, так и в технике. Физическая химия также закладывает теоретические основы физико-химических методов исследований и анализа, которые широко используются для решения различных вопросов и проблем агропромышленного производства и защиты окружающей среды.

В результате изучения учебной дисциплины студент должен:

**знать:**

- основные законы и понятия химии;
- основные классы химических соединений и их свойства;
- критерии осуществимости химических реакций;
- основные схемы анализа сложных смесей, используя качественные реакции разделения и обнаружения;
- методики проведения качественного и количественного анализа;
- классификацию и номенклатуру органических соединений, и их основные химические свойства;
- электрическую проводимость растворов электролитов и электрохимические процессы;

- особенности протекания процессов в коллоидных системах и растворах ВМС;

**уметь:**

- составлять химические формулы веществ и уравнения химических реакций;
- производить стехиометрические и термодинамические расчеты;
- рассчитывать рН среды водных растворов кислот, щелочей, солей, буферных растворов;
- анализировать свойства химических соединений, проводить качественный анализ веществ и давать им экологическую характеристику;
- соблюдать правила техники безопасности при работе в химической лаборатории, проводить химический эксперимент, выполнять необходимые расчёты, обрабатывать и оформлять его результаты, формулировать выводы;
- приготовить растворы заданных концентраций;
- определять различные вещества в биологических, сельскохозяйственных и других объектах окружающей среды аналитическими методами;
- использовать потенциометрический метод определения рН, окислительно-восстановительных потенциалов растворов и биологических сред;
- пользоваться основной и дополнительной литературой по дисциплине, проводить самостоятельный поиск химической информации с использованием различных источников (научно-популярных изданий, справочников, компьютерных баз данных, ресурсов Internet);
- использовать знания о современной естественнонаучной картине мира в образовательной и профессиональной деятельности, применять методы математической обработки информации, теоретического и экспериментального исследования;

**владеть:**

- понятийным аппаратом, основными законами и теориями современной химии;
- теоретическими знаниями свойств элементов и веществ;
- методами самостоятельной экспериментальной работы в химической лаборатории и способами безопасного обращения с веществами, лабораторным оборудованием;
- основными методиками химических и физико-химических методов анализа при агрохимических и биохимических исследованиях качества питательных сред и плодоовощеводческой продукции, а также в исследованиях по контролю окружающей среды.

В целом, УМК задает объем материала, подлежащего изучению в курсе, и объем сведений по каждому изучаемому вопросу. Требования к результатам обучения дисциплины представлены в виде основных типов задач и упражнений, которыми студенты овладевают на лабораторных занятиях. При решении задач и упражнений студенты осваивают работу со справочной литературой и основы химической номенклатуры. По всем темам курса предусматривается выполнение контрольных заданий, завершающих разделы блоков. В УМК представлены темы лабораторного практикума. В данном разделе предусмотрено ознакомление студентов с химическими реактивами, лабораторной посудой и приборами, освоение умений и навыков проведения химического эксперимента. Количественный анализ основан на физико-химических методах исследования, которые отличаются высокой чувствительностью и быстротой выполнения.

Список литературы включает наиболее доступные и написанные на современном уровне учебные пособия, причем по своей значимости для данного курса она подразделяется на основную и дополнительную. Кроме того, часть источников по отдельным вопросам курса не включена в список дополнительной литературы и рекомендуется студентам непосредственно на лекции, перечни такой литературы с аннотациями имеются в методическом кабинете кафедры. Проработка всех источников в списке литературы необязательна. Большой ее перечень позволяет студентам пользоваться теми учебными пособиями, которые имеются в библиотеке.

# 1. УЧЕБНАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

## РАЗДЕЛ I. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### 1.1. ВВЕДЕНИЕ. ОСНОВЫ ТЕОРИИ

Химия как наука о веществах и их превращениях. Международная номенклатура неорганических соединений. Основные направления химизации сельского хозяйства.

Токсичные и опасные неорганические вещества. Работа со стеклом, электроприборами, нагревательными приборами. Химические реактивы. Лабораторная химическая посуда и приборы.

#### 1.1.1. Основные химические понятия и законы стехиометрии

Основные понятия химии. Химический элемент. Простое и сложное вещество. Моль как мера количества вещества. Молекулярное и немолекулярное строение вещества.

Основные стехиометрические законы: сохранения массы и энергии, кратных отношений, постоянства состава, объемных отношений. Понятие о дальтонидах и бертоллидах. Закон Авогадро. Их современная трактовка. Объединенный закон газового состояния Клапейрона-Менделеева.

Химический эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента. Закон эквивалентов.

#### 1.1.2. Строение атомов

Ядро атома и его структурные единицы. Массовое число. Химические элементы. Изотопный состав химических элементов. Радиоактивность. Типы радиоактивного распада.

Распространенность и происхождение химических элементов в природе. Биогенные элементы.

Двойственная природа электрона. Принцип неопределенности Гейзенберга. Волновая функция и ее свойства. Понятие об электронном облаке. Электронная плотность. Понятие о радиусе атома.

Квантовые числа как характеристика состояния электрона в атоме, пределы их изменений.  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  - орбитали; их конфигурация и расположение в пространстве. Принцип Паули и емкость электронных оболочек. Правило Гунда, принцип наименьшей энергии. Порядок заполнения атомных орбиталей. Правило Клечковского.

Строение электронных оболочек атомов химических элементов. Электронная конфигурация и структура электронных оболочек. Электронные и электронно-графические формулы. Возбужденное состояние атома.

#### 1.1.3. Периодический закон и периодическая система элементов

Периодический закон. Периодическая система. Особенность заполнения электронами атомных орбиталей и формирование периодов.  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ - элементы и их положение в периодической системе. Значение и физический смысл периодического закона.

Периодичность свойств атомов химических элементов. Радиусы атомов. Орбитальные и эффективные радиусы. Изменение атомных и ионных радиусов по периодам и группам.

Энергия ионизации атомов. Факторы, определяющие величину энергии ионизации. Изменение величин энергии ионизации атомов по периодам и группам.

Энергия сродства к электрону. Факторы, определяющие ее величину. Изменение величин энергии сродства к электрону по периодам и группам.

Понятие об электроотрицательности элементов. Шкала Полинга. Изменение величин электроотрицательности атомов по периодам и группам. Закономерности изменения окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств элементов в периодической системе.

#### 1.1.4. Химическая связь и строение молекул

Основные типы химических связей: ковалентная (полярная и неполярная), ионная, металлическая связь.

Количественные характеристики химических связей: энергия, длина, валентный угол, полярность, степень ионности связи, дипольный момент связи.

Природа химической связи. Метод валентных связей (ВС): основные положения. Механизмы образования ковалентной связи (обменный и донорно-акцепторный). Свойства ковалентной связи: насыщаемость, направленность, полярность и поляризуемость. Кратность связи;  $\sigma$  и  $\pi$  - связи.

Валентность химических элементов. Валентность с позиций метода ВС. Постоянная и переменная валентность. Координационное число и степень окисления элемента.

Гибридизация атомных орбиталей и пространственная конфигурация молекул. Концепция гибридизации атомных орбиталей. Простейшие типы гибридизации:  $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -,  $sp^3d$ -,  $sp^3d^2$ . Локализованные и делокализованные связи.

Особенности ионной связи.

Металлическая связь.

Водородная связь. Природа водородной связи. Меж- и внутримолекулярная водородная связь. Водородная связь в белках.

Типы межмолекулярного взаимодействия: ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействие. Энергия межмолекулярного взаимодействия в сравнении с энергией химических связей.

Типы кристаллических решеток твердых веществ.

### 1.1.5. Комплексные соединения

Определение комплексных соединений, основные положения координационной теории Вернера. Состав комплексных соединений. Внешняя и внутренняя координационные сферы. Комплексообразователь, лиганды, координационное число.

Химическая связь в комплексных соединениях: метод валентных связей.

Типичные комплексообразователи. Факторы, определяющие способность атомов и ионов выступать в роли комплексообразователей. Координационное число комплексообразователя и факторы, определяющие его.

Типичные лиганды. Молекулы и ионы в качестве лигандов. Факторы, определяющие их способность выступать в роли лигандов. Моно- и полидентатные лиганды.

Классификация комплексных соединений. Катионные, анионные и нейтральные комплексы. Номенклатура комплексных соединений.

Пространственная конфигурация комплексных ионов. Гибридизация атомных орбиталей комплексообразователя и пространственная конфигурация комплексного иона. Изомерия.

Устойчивость комплексных соединений в растворах. Первичная и вторичная диссоциация комплексных соединений. Константы нестойкости и константы устойчивости. Факторы, определяющие устойчивость комплексных ионов в растворе.

Значение комплексных соединений в биологических системах. Роль комплексных соединений в природе (гемоглобин, хлорофилл, витамины, лекарства, яды). Использование комплексных соединений в сельском хозяйстве.

### 1.1.6. Общие закономерности химической кинетики

Классификация химических реакций. Гомогенные и гетерогенные химические реакции. Механизм химических реакций.

Химическая кинетика. Скорость химической реакции и основные факторы, влияющие на нее (природа реагирующих веществ, их концентрация, температура, катализаторы). Закон действующих масс. Константа скорости химической реакции.

Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа. Температурный коэффициент скорости. Энергия активации. Факторы, определяющие величину энергии активации. Переходное состояние или активированный комплекс.

Влияние катализаторов на скорость химической реакции. Гомогенные и гетерогенные каталитические реакции. Ферменты. Каталитические яды. Ингибиторы.

Обратимые и необратимые химические реакции. Химическое равновесие. Константа химического равновесия и факторы, определяющие ее величину. Сдвиг химического равновесия. Принцип Ле-Шателье. Значение химического равновесия в природе.

### 1.1.7. Растворы

Истинные растворы. Растворение как физико-химический процесс. Свойства жидкостей как растворителей. Сольватация. Водные растворы. Особые свойства воды как растворителя. Гидраты. Кристаллогидраты. Тепловые эффекты при растворении.

Растворимость веществ. Влияние природы растворенного вещества и растворителя, температуры и давления на растворимость веществ. Растворы насыщенные, ненасыщенные, пересыщенные.

Способы выражения состава растворов: массовая доля, мольная доля, молярная концентрация, моляльность, молярная концентрация вещества-эквивалента.

Электролиты и неэлектролиты. Основные положения теории электролитической диссоциации. Механизм диссоциации. Степень электролитической диссоциации электролитов. Факторы, определяющие величину степени диссоциации (природа растворителя и растворенного вещества, температура, концентрация раствора, наличие одноименных ионов). Сольватация (гидратация) ионов в растворе. Сильные и слабые электролиты.

Растворы сильных электролитов. Типы сильных электролитов: кислоты, основания, соли, комплексные соединения. Растворимость сильных электролитов. Кажущаяся степень диссоциации электролита.

Основания и кислоты с точки зрения теории электролитической диссоциации. Ион гидроксония. Амфотерные гидроксиды.

Растворы слабых электролитов. Равновесие в растворах слабых электролитов. Типы слабых электролитов: слабые кислоты и основания, комплексные ионы. Константы обменных равновесий. Понятие о  $pK$ . Ступенчатые константы диссоциации кислот, оснований и комплексных соединений. Связь константы диссоциации со степенью диссоциации. Закон разбавления.

Вода как слабый электролит. Константа диссоциации воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель ( $pH$ ).

Труднорастворимые электролиты. Равновесие между осадком и насыщенным раствором. Произведение (константа  $K_s$ ) растворимости (ПР). Произведение растворимости и растворимость веществ. Влияние одноименных ионов на растворимость веществ. Влияние  $pH$  раствора на образование труднорастворимого вещества.

Обменные реакции между ионами в водных растворах. Общие условия их протекания. Полные и сокращенные ионные уравнения реакций.

Гидролиз солей. Типы гидролиза. Гидролиз солей по катиону и по аниону. Молекулярные и ионные уравнения гидролиза. Ступенчатый гидролиз многозарядных ионов. Условия протекания реакций гидролиза до конца. Гидролиз кислых солей. Совместный гидролиз солей. Необратимый гидролиз. Степень гидролиза. Влияние концентрации раствора, температуры,  $pH$  среды на степень гидролиза. Условия подавления гидролиза.

Понятие о буферных растворах. Буферные растворы в природе. Значение растворов в природе и жизнедеятельности человека.

### 1.1.8. Окислительно-восстановительные процессы

Сущность окислительно-восстановительных реакций. Процессы окисления и восстановления. Изменение степеней окисления атомов реагирующих веществ. Окислители. Восстановители.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций: методы электронного баланса и ионно-электронный. Основные типы окислительно-восстановительных реакций: реакции межмолекулярного и внутримолекулярного окисления-восстановления, диспропорционирования, компропорционирования.

Количественные характеристики окислительно-восстановительных процессов. Окислительно-восстановительные системы. Полуреакции окисления и восстановления. Окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы как количественная характеристика окислительно-восстановительных систем.

Стандартные электродные потенциалы и способы их определения. Водородный электрод как электрод сравнения. Электродные потенциалы металлов. Стандартные электродные потенциалы и электрохимический ряд напряжений металлов. Положение металлов в ряду напряжений и



возможность их взаимодействия с водой; водными растворами кислот и щелочей; солями других металлов.

Окислительно-восстановительное равновесие в растворах. Зависимость величины электродного потенциала от концентрации ионов в растворе, pH, температуры, комплексообразования. Уравнение Нернста.

Таблицы стандартных потенциалов и использование их данных для оценки возможности протекания окислительно-восстановительных реакций. Подбор окислителей и восстановителей с учетом стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Окислительно-восстановительные потенциалы и направление протекания окислительно-восстановительных реакций.

Окислительно-восстановительные свойства воды. Устойчивость окислительно-восстановительных систем в водных растворах.

Значение окислительно-восстановительных процессов в природе и жизнедеятельности человека.

## **1.2. ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

### **1.2.1. Химия s - элементов**

#### **Водород**

Водород как важнейший биогенный элемент. Общая характеристика водорода. Положение водорода в периодической системе. Строение атома водорода. Физические и химические свойства. Водород как восстановитель. Взаимодействие водорода с металлами и неметаллами. Нахождение в природе и получение. Водород как перспективное горючее.

Вода: геометрия и свойства молекулы. Структура твердого и жидкого состояния воды. Химические свойства воды. Вода как растворитель. Значение водорода и воды в природе, сельском хозяйстве.

#### **Элементы IA- группы**

Общая характеристика s-элементов. Строение атомов. Изменение атомных радиусов, энергий ионизации и сродства к электрону по группе. Особенности физических свойств щелочных металлов в сравнении с другими металлами (плотность, твердость, электропроводность, температуры плавления и кипения).

Химические свойства металлов. Отношение щелочных металлов к водороду, кислороду, галогенам, воде, кислотам.

Соединения с кислородом. Оксиды. Пероксиды. Гидроксиды. Строение. Свойства. Гидроксиды натрия (каустическая сода) и калия. Применение. Меры предосторожности при работе со щелочами.

Соли. Термическая устойчивость солей. Хлориды натрия и калия. Карбонаты. Сода кальцинированная, кристаллическая, питьевая. Поташ. Нитраты. Глауберова соль. Применение солей. Калийные удобрения. Особенности химии лития.

#### **Элементы II-A группы**

Строение атомов. Изменение атомных радиусов, энергий ионизации и сродства к электрону по группе. Возможность образования координационных соединений. Особенности бериллия. Щелочноземельные металлы. Применение магния. Магний и кальций как почвообразующие и биологически активные элементы.

Химические свойства металлов. Отношение к водороду, кислороду, воде, кислотам, галогенам. Отношение бериллия к щелочам. Комплексные соединения бериллия.

Соединения с кислородом. Оксиды. Пероксиды. Особенности строения. Отношение к воде, кислотам, щелочам. Окислительно-восстановительные свойства пероксидов. Оксид кальция (негашеная известь).

Гидроксиды. Кислотно-основные свойства. Амфотерность гидроксида бериллия. Термическая устойчивость гидроксидов. Гидроксид кальция (гашеная известь). Применение.

Соли. Соли бериллия в катионной и анионной формах. Гидролиз солей бериллия и магния. Карбонаты. Сульфаты. Жесткость воды и методы ее устранения.

### 1.2.2. Химия p – элементов

Общая характеристика p-элементов. Положение в периодической системе. Строение атомов. Изменение атомных радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности по периодам и группам. Валентность и степень окисления атомов. Типы химических связей в соединениях. Склонность к образованию катионных и анионных форм, комплексообразованию. Особенности свойств p-элементов второго и пятого периодов. Изменение металлического и неметаллического характера элементов, химических свойств простых веществ, кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов, свойств галогенидов по группам и периодам.

#### Элементы III-A группы

Общая характеристика элементов. Строение атомов. Изменение атомных радиусов и энергии ионизации по группе. Валентность и степени окисления атомов. Типы химических связей в соединениях. Склонность к образованию катионной и анионной форм, комплексообразованию. Особые свойства бора. Химические свойства бора. Отношение к кислороду, воде, кислотам, щелочам. Гидриды бора. Их состав и восстановительные свойства. Применение.

Оксид и гидроксид бора. Свойства. Отношение к воде, щелочам. Орто-, мета-, полиборные кислоты. Их состав. Орто-, мета- и полибораты. Бора.

Физические и химические свойства металлов группы алюминий - таллий. Химическая активность. Отношение к кислороду, воде, кислотам, щелочам. Формы нахождения в природе алюминия. Его получение и применение.

Гидрид алюминия. Особенности строения. Гидридоалюминаты. Их восстановительные свойства. Оксиды. Оксиды элементов (III). Их сравнительная устойчивость. Оксид алюминия. Химические свойства. Амфотерность. Получение. Оксид таллия(I).

Гидроксиды элементов (III). Гидроксид алюминия. Отношение к кислотам и щелочам. Устойчивость и кислотно-основные свойства в ряду гидроксидов алюминия - таллия. Гидроксид таллия (I). Соли алюминия в катионной и анионной формах. Безводные соли и кристаллогидраты. Основные соли. Комплексные соединения. Двойные соли. Квасцы. Гидролиз солей.

Бор как микроэлемент. Алюминий как почвообразующий элемент.

#### Элементы IV-A группы

Строение атомов. Изменение атомных радиусов, энергии ионизации, электроотрицательности по группе. Валентность и степени окисления атомов. Изменение устойчивости соединений в высшей степени окисления атомов по группе. Типы химических связей в соединениях. Склонность к образованию катионной и анионной форм, комплексообразованию. Соединения углерода (оксид (II), цианид-ион) как типичные лиганды. Изменение металлического и неметаллического характера элементов по группе. Особенности углерода. Формы нахождения элементов в природе.

Простые вещества. Аллотропные модификации углерода: алмаз, графит, карбин, Фуллерены, графен. Особенности их строения. Аллотропные модификации олова (белое и серое олово). Полупроводниковые свойства кремния и германия. Металлические свойства олова и свинца. Токсикология свинца. Экологическая опасность соединений свинца.

Химические свойства простых веществ. Окислительно-восстановительные свойства. Отношение к кислороду, металлам, воде, кислотам и щелочам. Взаимодействие со щелочами кремния. Применение простых веществ. Уголь как топливо и адсорбент.

Гидриды типа ЭН<sub>4</sub>. Строение молекул. Устойчивость. Реакционная способность. Причины инертности метана и высокой реакционной способности силана. Гидролиз гидридов. Общие принципы получения гидридов.

Оксиды углерода. Оксид углерода (II). Химическая связь в молекуле. Восстановительные свойства. Реакции присоединения. Карбонилы металлов. Оксид углерода (IV). Строение молекулы. Отношение к воде, щелочам. Получение и применение оксидов. Токсичность оксида углерода (II). Влияние углекислого газа на окружающую среду.

Угольная кислота и ее соли. Равновесие в растворе оксида углерода (IV). Диссоциация в растворе. Соли: карбонаты, гидрокарбонаты, основные карбонаты. Гидролиз и термическая устойчивость карбонатов. Применение.

Оксиды кремния. Оксиды кремния (II, IV). Их устойчивость. Диоксид кремния: отношение к воде, кислотам, щелочам. Его полимерное строение. Аморфная и кристаллическая формы. Кварц. Кварцевое стекло. Кремниевые кислоты и их соли. Мономерная ортокремниевая кислота и ее полимеризация. Поликремниевые кислоты. Силикагель как адсорбент. Орто-, мета- и полисиликаты. “Жидкое стекло”. Гидросиликаты. Алюмосиликаты. Стекла. Состав и получение простого стекла. Цеолиты.

Оксиды и гидроксиды германия, олова, свинца (II, IV). Их сравнительная устойчивость. Сурик. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов. Амфотерность. Их отношение к воде, кислотам, щелочам. Соли гидроксидов элементов (II, IV) в катионной и анионной формах. Их сравнительная устойчивость, гидролизуемость. Гидроксосоли. Германаты, станнаты, плумбаты (II, IV).

Сероуглерод. Тиосоединения (кислоты и соли). Тиоугольная кислота и тиокарбонаты.

Галогениды элементов (II, IV). Сравнительная устойчивость. Типы галогенидов. Их гидролиз. Особенности гидролиза тетрафторида кремния и тетрагалогенидов олова. Гексахлорооловянная кислота и ее соли.

Циановодород. Строение молекулы. Циановодородная (синильная) кислота. Диссоциация кислоты. Цианиды. Цианокомплексы. Особенности осаждения цианидов тяжелых металлов. Гидролиз цианидов. Токсичность циановодорода и цианидов. Циановая кислота.

Родановодород. Родановодородная кислота. Роданиды. Роданокомплексы.

Карбиды металлов. Типы карбидов: ионные, ковалентные, внедрения. Характер химических связей в карбидах. Отношение карбидов разных типов к воде и кислотам. Карборунд. Силициды.

### Элементы V-A группы

Строение атомов. Изменение по группе атомных радиусов, энергий ионизации и средства к электрону, электроотрицательности. Валентность и степени окисления атомов. Изменение устойчивости соединений в высшей степени окисления атомов по группе. Типы химических связей в соединениях. Склонность к образованию катионной и анионной форм, комплексообразованию. Изменение металлического и неметаллического характера элементов по группе. Особенности азота. Формы нахождения элементов в природе.

Простые вещества. Аллотропные модификации фосфора и особенности их строения. Химические свойства простых веществ. Окислительно-восстановительные свойства простых веществ. Отношение простых веществ к неметаллам, металлам, воде, кислотам и щелочам. Реакционная способность молекулярного и атомарного азота; белого и красного фосфора.

Гидриды ЭN<sub>3</sub>. Строение молекул. Изменение температур плавления и кипения, термической устойчивости, реакционной способности, восстановительных свойств, склонности к реакциям присоединения в ряду аммиак - висмутин.

Аммиак. Получение и применение. Жидкий аммиак как растворитель. Продукты взаимодействия аммиака с водой. Реакции присоединения аммиака. Амминкомплексы. Соли аммония. Реакции замещения водорода в аммиаке. Амиды, имиды, нитриды. Реакции окисления аммиака.

Гидразин. Строение молекулы. Реакции присоединения, окислительно-восстановительные. Соли гидразиния. Гидразин и его производные как топливо.

Гидроксиламин. Строение молекулы. Реакции присоединения и окислительно-восстановительные. Соли гидроксиламиния.

Азотистоводородная кислота и ее соли. Строение молекулы азидоводорода и азид-иона. Кислотные и окислительно-восстановительные свойства. Азиды. Взрывоопасность кислоты и азидов.

Оксиды азота (I, II, III, IV, V). Строение молекул. Химическая связь в молекуле оксида азота (II). Отношение оксидов к воде, щелочам. Окислительно-восстановительные свойства. Токсичность оксидов азота. Влияние на окружающую среду.

Кислородсодержащие кислоты и их соли. Азотистая кислота. Строение молекулы и нитрит-иона. Нитриты. Окислительно-восстановительные свойства кислоты и нитритов. Азотная кислота. Строение молекулы и нитрат-иона. Лабораторные и промышленные методы получения азот-

ной кислоты. Окислительные свойства концентрированной и разбавленной азотной кислоты. Продукты взаимодействия с металлами. Царская водка. Механизм ее действия. Применение азотной кислоты. Нитраты. Продукты термического разложения нитратов. Применение. Азотные удобрения. Токсикология нитритов и нитратов.

Оксиды фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута (III, V). Особенности строения и получение. Отношение к воде, кислотам и щелочам. Окислительно-восстановительные свойства.

Кислородсодержащие кислоты фосфора и их соли. Фосфорноватистая кислота и гипофосфиты. Фосфористая кислота и фосфиты. Мета-, ди(пиро)-, полифосфорные кислоты и их соли. Ортофосфорная кислота. Фосфаты средние и кислые. Строение молекул кислот фосфора, основность, окислительно-восстановительные свойства.

Методы получения ортофосфорной кислоты. Фосфорные удобрения. Простой суперфосфат. Двойной суперфосфат. Преципитат. Фосфоритная мука. Смешанные удобрения. Аммофос. Азофоска.

Значение азота и фосфора как биогенных элементов; их круговорот в природе.

Гидроксиды мышьяка, сурьмы, висмута и их соли. Гидроксиды элементов (III, V). Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Мета- и ортоформы. Соли сурьмы и висмута (III). Особенности гидролиза солей сурьмы и висмута. Арсенаты, стибаты (III, V).

Галогениды элементов (III, V). Их сравнительная устойчивость. Типы галогенидов. Особенности их гидролиза. Галогенокомплексы.

Сульфиды мышьяка, сурьмы и висмута. Сульфиды элементов (III, V). Растворимость. Соединения с металлами. Нитриды. Фосфиды. Арсениды. Сتيبиды. Токсикология и экологическая опасность соединений p-элементов V группы.

### Элементы VI-A группы

Общая характеристика элементов. Строение атомов. Изменение атомных радиусов, энергий ионизации и сродства к электрону, электроотрицательности по группе. Валентность и степени окисления атомов. Типы химических связей в соединениях. Изменение металлического и неметаллического характера элементов по группе. Особенности кислорода. Формы нахождения элементов в природе.

Простые вещества. Изменение неметаллических и металлических свойств. Аллотропные модификации кислорода. Химическая связь в молекуле кислорода. Полиморфные модификации серы: ромбическая, моноклинная и полимерная сера. Химические свойства простых веществ. Окислительно-восстановительные свойства. Реакционная способность. Отношение к металлам и неметаллам, воде, кислотам, щелочам. Сравнительная химическая активность молекулярного и атомарного кислорода, озона. Применение простых веществ. Биологическая роль селена.

Гидриды типа  $H_2E$ . Строение молекул. Термическая устойчивость. Физические свойства. Изменение температур плавления и кипения. Химические свойства. Окислительно-восстановительные и кислотные свойства. Вода. Сероводород. Токсичность халькогеноводородов. Пероксид водорода. Строение молекулы. Получение. Устойчивость. Кислотные свойства. Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода в различных средах. Применение.

Гидриды серы  $H_2S_n$ . Строение молекул. Устойчивость. Кислотные и окислительно-восстановительные свойства. Полисульфиды.

Оксиды элементов (IV, VI). Особенности строения. Отношение к воде, кислотам, щелочам. Окислительно-восстановительные свойства. Применение сернистого газа. Влияние сернистого газа на окружающую среду.

Сернистая, селенистая и теллуристая кислоты. Строение молекул и анионов кислот. Кислотные и окислительно-восстановительные свойства. Равновесия в растворе оксида серы (IV). Сульфиты средние и кислые. Гидролиз солей.

Серная, селеновая и теллуровая кислоты. Строение молекул и анионов кислот. Кислотные и окислительные свойства. Свойства разбавленной и концентрированной серной кислоты. Полисерные кислоты. Олеум. Меры предосторожности при работе с концентрированной серной кислотой, олеумом.

Сульфаты. Гидросульфаты. Дисульфаты (пиросульфаты). Селенаты. Теллулаты.

Тиокислоты и их соли. Тиосульфаты. Строение тиосульфат-иона. Восстановительные свойства тиосульфата натрия. Применение тиосульфата натрия.

Пероксокислоты серы и их соли. Пероксомonosерная и пероксодисерная кислоты. Пероксо-сульфаты. Их окислительно-восстановительные свойства.

Галогениды серы. Сравнительная устойчивость. Хлориды серы (II, IV). Фторид серы (VI). Строение, причины химической инертности фторида серы (VI).

Токсикология и экологическая опасность соединений р-элементов VI группы.

### Элементы VII-A группы

Строение атомов. Изменение атомных радиусов, энергий ионизации и сродства к электрону, электроотрицательности по группе. Валентность и степени окисления атомов. Типы химических связей в соединениях. Склонность к образованию анионных форм. Формы нахождения в природе. Особенности химии фтора.

Физические свойства простых веществ. Агрегатное состояние. Химические свойства простых веществ. Реакционная способность галогенов. Их окислительные свойства. Отношение к воде, щелочам, металлам и неметаллам. Значение галогенов и их соединений в природе и сельском хозяйстве. Токсичность галогенов. Меры предосторожности при работе с галогенами.

Физические свойства галогеноводородов. Агрегатное состояние. Ассоциация молекул фтороводорода. Изменение температур плавления и кипения в ряду фтороводород -йодоводород. Химические свойства. Восстановительная активность. Кислотные свойства. Особенности фтороводородной (плавиковой) кислоты. Соляная кислота. Свойства. Применение соляной и плавиковой кислот. Соли галогеноводородных кислот, их значение в природе и сельском хозяйстве.

Оксиды хлора (I, IV, VI), брома (I), йода (V). Отношение к воде, щелочам. Кислородсодержащие кислоты хлора, брома, йода. Строение молекул и ионов кислот. Сравнительная устойчивость кислот. Кислотные и окислительные свойства.

Соли кислородсодержащих кислот галогенов. Сравнительная устойчивость солей и кислот. Окислительные свойства солей. Гипохлориты натрия и кальция. Хлорат калия. Применение. Токсикология галогенов и их соединений.

### Гелий и элементы VIII-A группы

Строение атомов. Изменение атомных радиусов и энергии ионизации по группе. Причины химической инертности. Физические свойства. Агрегатное состояние простых веществ.

Химические соединения. Фториды ксенона и криптона. Гидролиз фторидов. Оксиды и кислородсодержащие соединения криптона и ксенона. Окислительные свойства этих соединений. Клатратные соединения аргона и его аналогов. Гидраты аргона, криптона, ксенона. Распространенность благородных газов в природе. Применение. Токсичность.

### **1.2.3. Химия d-элементов**

Общая характеристика d-элементов. Строение атомов. Изменение атомных радиусов и энергии ионизации по группам и периодам. Валентность и степени окисления атомов. Изменение по группам устойчивости соединений в высших степенях окисления. Особая близость свойств d-элементов V и VI периодов. Особенности свойств d-элементов III группы, d-элементов IV периода. Типы химических связей в соединениях. Склонность к образованию катионной и анионной форм, комплексообразованию. Способность к образованию соединений переменного состава. Металлический характер d-элементов. Характерные для большого числа d-металлов физические свойства: высокие плотность, твердость, температуры плавления. Химическая активность d-металлов, ее изменение по группам, периодам. Коррозионная устойчивость или неустойчивость d-металлов и ее причины.

Окислительно-восстановительные свойства соединений d-элементов в разных степенях окисления атомов. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов d-элементов в разных степенях окисления их атомов. Изменение кислотно-основных свойств по группам. Комплексные соединения.

**d-элементы III-B группы.** Физические и химические свойства. Изменение химической активности металлов по группе. Отношение металлов к кислороду, воде, кислотам. Соединения

элементов. Оксиды и гидроксиды. Изменение кислотно-основных свойств гидроксидов в ряду скандий - актиний. Соли. Комплексные соединения. Токсикология элементов и их соединений.

**d-элементы IV-B группы.** Физические и химические свойства. Химическая активность при обычной и высокой температурах. Отношение к кислороду, воде, кислотам и щелочам. Причины коррозионной устойчивости. Растворение металлов в смеси азотной и плавиковой кислот. Применение титана.

Оксиды титана (II, IV). Особенности строения оксида титана (IV): отношение к воде, кислотам, щелочам. Гидроксиды титана (II, IV). Гидроксиды циркония и гафния (IV). Особенности строения гидроксидов элементов (IV). Их кислотно-основные свойства. Отношение к воде, кислотам, щелочам. Титанаты. Цирконаты. Гафнаты.

**d-элементы V-B группы.** Физические и химические свойства. Химическая активность при обычной и высокой температурах. Отношение к кислороду, воде, кислотам, щелочам. Причины коррозионной устойчивости. Отношение к царской водке, смеси азотной и плавиковой кислот. Применение металлов.

Оксиды и гидроксиды ванадия (II, III, IV, V). Оксиды и гидроксиды ниобия и тантала (V). Кислотно-основные свойства гидроксидов. Их отношение к воде, кислотам, щелочам. Ванадаты. Ниобаты. Танталаты. Галогениды. Галогенокомплексы. Токсикология элементов и их соединений.

**d-элементы VI-B группы.** Физические и химические свойства металлов. Химическая активность при обычной и высокой температурах. Отношение к кислороду, галогенам, воде, кислотам и щелочам. Применение металлов.

Оксиды хрома (II, III). Их сравнительная устойчивость. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Отношение к воде, кислотам, щелочам. Оксиды молибдена и вольфрама в степени окисления атомов ниже шести. Оксиды молибдена и вольфрама (VI). Отношение к воде, кислотам, щелочам. Изменение устойчивости, окислительной способности и кислотного характера в ряду оксидов хрома - вольфрама (VI).

Гидроксиды хрома (II, III, VI). Состав и особенности строения гидроксида хрома (III). Хромовые кислоты. Устойчивость гидроксидов. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Отношение к воде, кислотам, щелочам.

Соли хрома (II). Устойчивость и восстановительные свойства. Принципы получения. Соли хрома (III). Соли в катионной и анионной формах. Комплексные соединения. Гидролиз. Соли хрома (VI). Хроматы и полихроматы. Окислительные свойства хроматов и дихроматов. Равновесие в водном растворе между хромат- и дихромат-ионами. Принцип действия хромовой смеси.

Соли молибдена и вольфрама (VI). Молибдаты и вольфраматы. Полимолибдаты и поливольфраматы. Окислительные свойства в ряду хроматы - вольфраматы. Галогениды хрома (II, III), молибдена и вольфрама. Токсикология элементов и их соединений.

**d-элементы VII -B группы.** Физические и химические свойства металлов. Химическая активность в ряду марганец - рений. Отношение к кислороду, воде, кислотам, щелочам. Применение марганца.

Оксиды марганца (II, III, IV, VII). Устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Отношение к воде, кислотам, щелочам. Гидроксиды марганца. Устойчивость. Растворимость. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Гидроксиды технеция и рения. Соли марганца (II). Безводные соли и кристаллогидраты. Комплексные соединения. Восстановительные свойства. Гидролиз. Соли марганца (III, IV). Манганиты. Соли марганца (VI). Манганаты. Устойчивость в сухом состоянии и в растворе. Гидролиз. Окислительно-восстановительные свойства. Соли марганца (VII). Перманганаты. Окислительные свойства перманганатов в кислой, щелочной и нейтральной средах. Токсикология элементов и их соединений.

**d-элементы VIII -B группы.** Физические и химические свойства железа, кобальта, никеля. Химическая активность при обычной и высокой температурах. Отношение к кислороду, воде, кислотам, щелочам. Нахождение в природе и получение железа. Природные соединения железа.

Оксиды железа, кобальта, никеля (II, III). Смешанные оксиды. Устойчивость оксидов. Отношение к воде, кислотам, щелочам. Гидроксиды этих элементов (II, III).

Состав и особенности строения гидроксида железа (III). Устойчивость гидроксидов. Отношение к воде, кислотам, щелочам. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Соли железа, никеля, кобальта (II). Безводные соли и кристаллогидраты. Двойные соли. Устойчивость. Гидролиз. Соли железа (III). Соли в катионной и анионной формах. Двойные соли. Основные соли. Гидролиз. Ферриты (III). Соли железа (VI). Ферраты (VI). Устойчивость. Гидролиз. Окислительные свойства.

Комплексные соединения железа, кобальта, никеля (II, III). Относительная устойчивость простых и комплексных солей железа, кобальта и никеля (II, III). Аква-, аммин-, гидроксо-, циано-комплексы. Карбонилы. Оксалатокомплекс железа (III) как пример хелатного комплекса.

**d-элементы I-V группы.** Физические и химические свойства металлов. Изменение химической активности в ряду медь- золото. Отношение к кислороду, воде, кислотам, щелочам. Растворение золота в царской водке. Оксиды и гидроксиды меди, серебра, золота. Их устойчивость в разных степенях окисления. Отношение к воде, кислотам, щелочам. Кислотно-основные свойства.

Соли меди, серебра, золота (I). Устойчивость. Окислительно-восстановительные свойства. Галогениды. Галогенокомплексы. Соли меди (II). Безводные соли и кристаллогидраты. Комплексные соединения. Галогено-, циано- и амминкомплексы. Устойчивость солей. Гидролиз.

**d-элементы II-V группы.** Физические и химические свойства металлов. Химическая активность металлов в ряду цинк-ртуть. Отношение к кислороду, воде, кислотам, щелочам. Амальгамы. Токсичность ртути и ее соединений.

Оксиды цинка и кадмия. Оксиды ртути (I, II). Устойчивость оксидов. Отношение к воде, кислотам, щелочам. Гидроксиды цинка и кадмия. Кислотно-основные свойства. Безводные соли и кристаллогидраты. Комплексные соединения. Соли цинка в катионной и анионной формах.

Соли ртути (I, II). Ион  $Hg^{2+}$ . Окислительно-восстановительные свойства солей ртути. Гидролиз солей цинка, кадмия, ртути. Сравнительная термическая устойчивость солей. Цинкаты. Аммин-, циано-, галогенокомплексы. Их устойчивость в ряду соединений цинк - ртуть. Токсикология элементов и их соединений.

#### 1.2.4. Химия f-элементов

Общая характеристика элементов. Положение в периодической системе. Строение атомов. 4f- и 5f-элементы. Изменение атомных радиусов и энергии ионизации. Валентность и степени окисления 4f- и 5f-элементов. Внутренняя периодичность свойств. Типы химических связей в соединениях. Склонность к комплексообразованию. Металлический характер элементов. Сходство и различие в свойствах 4f- и 5f-элементов. Радиоактивность.

## РАЗДЕЛ II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### 2.1. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

#### 2.1.1. Основные понятия, задачи и методы качественного химического анализа

Основные понятия, задачи и методы качественного химического анализа. Определение качественного состава пробы, идентификация неизвестных соединений. Качественный химический анализ в сельскохозяйственном производстве и в решении экологических проблем окружающей среды.

Аналитические реакции и условия их выполнения. Условия образования осадков. Константа растворимости (ПР). Характеристика аналитических реакций. Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям в качественном анализе (чувствительность, специфичность и селективность). Макро -, полумикро -, микро -, ультрамикроанализ.

Химические реакции в сухом виде. Качественные признаки вещества: фазовое состояние, форма кристаллов, цвет. Методы анализа в зависимости от количества исследуемого вещества.

Дробный и систематический анализ. Качественный анализ растворов электролитов как определение ионов. Аналитическая классификация ионов. Сульфидная и кислотно-основная классификация катионов. Групповые реагенты.

### **2.1.2. Качественный анализ ионов**

Первая аналитическая группа катионов. Общая характеристика катионов первой группы, их биологическое и сельскохозяйственное значение. Качественные реакции на катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Анализ смеси катионов первой аналитической группы.

Вторая аналитическая группа катионов. Общая характеристика катионов второй группы, их биологическое и сельскохозяйственное значение. Групповой реагент и качественные реакции на катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ .

Третья аналитическая группа катионов. Общая характеристика катионов третьей группы, их биологическое и сельскохозяйственное значение. Деление катионов на подгруппы.

Изучение качественных реакций анионов. Общая характеристика, классификация и биологическое значение анионов. Анализ смеси анионов.

## **2.2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

### **2.2.1. Предмет и методы количественного анализа**

Задачи количественного анализа. Значение количественного анализа в сельском хозяйстве. Требования к массовому сельскохозяйственному анализу: точность, чувствительность и воспроизводимость. Классификация методов количественного анализа. Химические методы анализа. Статистическая обработка результатов анализа. Виды ошибок.

### **2.2.2. Гравиметрический анализ**

Сущность метода. Применение гравиметрии в сельскохозяйственном анализе. Методы гравиметрического анализа: осаждение, выделение, отгонка. Отбор средней пробы и подготовка ее для анализа. Выбор величины навески. Выбор осадителя и расчет его количества. Требования, предъявляемые к осаждаемой и весовой (гравиметрической) формам. Условия образования и свойства кристаллических и аморфных осадков. Техника выполнения операций в гравиметрическом анализе. Последовательность и приемы обработки осадков. Высушивание, прокаливание и взвешивание осадков. Аналитические весы и техника взвешивания. Точность гравиметрического анализа.

### **2.2.3. Титриметрический анализ**

Сущность метода. Применение в сельскохозяйственном анализе. Требования к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе. Приёмы (способы) титрования. Классификация методов титриметрического анализа. Измерительная посуда, ее проверка и работа с ней. Способы выражения концентрации растворов. Титрование. Точка эквивалентности и конечная точка титрования. Стандартные и стандартизированные растворы. Первичные стандарты и требования, предъявляемые к ним. Фиксаналы. Вторичные (стандартизированные) растворы. Точность анализа.

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

Сущность метода. Первичные стандарты для растворов кислот и щелочей. Стандартизация растворов кислот и щелочей. Точка нейтральности, точка эквивалентности и конечная точка титрования. Индикаторы кислотно-основного титрования. Теория индикаторов. Кривые титрования. Интервал перехода окраски и показатель титрования индикатора. Распространенные индикаторы. Выбор индикатора для установления конечной точки титрования. Ошибки титрования.

#### **Методы окислительно-восстановительного титрования**

Оксидиметрия. Перманганатометрия, иодометрия, хроматометрия, броматометрия, нитритометрия. Способы определения точки эквивалентности (индикаторные и безиндикаторные). Индикаторы, применяемые в окислительно-восстановительных методах.

Перманганатометрия. Общая характеристика метода. Приготовление раствора перманганата калия и его стандартизация. Первичные стандарты.



Хроматометрия. Общая характеристика метода. Приготовление раствора бихромата калия и его стандартизация.

Иодометрия. Общая характеристика метода. Приготовление и хранение растворов тиосульфата натрия и йода. Первичные и вторичные стандарты. Крахмал как индикатор иодометрии.

#### Методы комплексонометрического титрования

Сущность метода. Реакции комплексообразования и требования к ним. Понятие о комплексо-нах. Строение молекул простейших комплексонов. Этилендиаминтетрауксусная кислота и ее динатриевая соль (ЭДТА, комплексон–III, трилон Б)) как комплексонометрический реагент. Металлиндикаторы и принцип их действия. Методы комплексонометрического титрования. Применение в сельскохозяйственном анализе.

### 2.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Общая характеристика физико-химических методов. Классификация физико-химических методов анализа. Значение и преимущество этих методов. Применение в сельскохозяйственном анализе.

**Потенциометрический анализ.** Сущность метода. Электродные потенциалы. Связь между электродвижущей силой и активностью потенциалопределяющих ионов раствора. Уравнение Нернста. Электроды сравнения. Их устройство и принцип действия. Индикаторные электроды (электронобменные и ионообменные). Стекланный электрод. Его устройство и принцип действия. Типы ионоселективных электродов.

Прямая потенциометрия. Назначение, область применения. Потенциометрическое измерение рН, применяемые электроды и условия проведения измерений. Потенциометрическое измерение концентрации ионов натрия, нитрат-иона, хлорид-иона с помощью ионоселективных электродов. Потенциометрическое титрование. Кривые потенциометрического титрования. Нахождение точки эквивалентности. Применение потенциометрии для определения кислот, оснований, гидролизующихся солей.

**Спектроскопические методы анализа.** Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом. Абсорбция и эмиссия квантов как средство получения аналитического сигнала. Классификация спектроскопических оптических методов анализа. Метод эмиссионной фотометрии пламени. Сущность метода.

Принципиальная схема эмиссионного пламенного фотометра. Общая характеристика и особенности применения метода пламенной фотометрии. Чувствительность и точность метода.

Подготовка пробы к анализу. Построение калибровочного графика и определение анализируемого вещества. Области применения пламенной фотометрии в сельскохозяйственном анализе. Абсорбционная фотометрия растворов – фотометрические методы анализа. Сущность метода. Законы поглощения света (закон Бугера-Ламберта-Бера). Оптическая плотность, молярный коэффициент поглощения. Спектрофотометрия и фотоколориметрия, их особенности. Принципиальные схемы устройства спектрофотометра и фотоэлектроколориметра. Способы монохроматизации света. Основы спектрофотометрического анализа растворов. Способы определения концентрации вещества: графические, расчетные. Чувствительность и точность. Области применения спектрофотометрии и фотоэлектроколориметрии.

**Хроматографические методы анализа.** Сущность хроматографических методов анализа. Хроматография как метод разделения и анализа веществ. Классификация хроматографических методов. Хроматография адсорбционная, распределительная, ионообменная. Использование хроматографических методов в сельскохозяйственном анализе.

## РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### 3.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Предмет органической химии. Её связь с биологией и сельским хозяйством. Теория химического строения А.М. Бутлерова, ее значение для органической химии и последующее развитие.

Классификация органических соединений. Структурная изомерия и структурные формулы. Изомерия скелета, изомерия, вызванная изменением положения заместителя, кратных связей и

функциональных групп. Таутомерия: цикло-цепная, кето-енольная и лактим-лактаманная. Стереои́зомерия. Основные понятия стереохимии: конфигурация, хиральность, конформация. Энантиомерия. Энантиомеры. Рацематы. Мезоформы. Диастереомерия и ее виды. Диастереомеры.

Проекционные формулы, и правила пользования ими. Способы разделения рацемических смесей на энантиомеры.

Электронное строение молекул органических соединений. Атомы углерода в  $sp^3$ -,  $sp^2$ ,  $sp$ -состояниях. Строение и особенности одинарной, двойной и тройной связи. Сопряжение кратных (двойных) связей. Образование  $\pi$ -молекулярных орбиталей в сопряженных системах на примере бутадиена-1,3 и бензола. Индуктивный и мезомерный эффекты. Понятие о резонансе.

Понятие о механизме реакции. Переходное состояние. Энергетическая кривая. Гомолитический и гетеролитический разрыв связей. Понятие о радикале, карбокатионе и карбанионе. Понятие о теории граничных орбиталей. Реакции радикального замещения. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения и присоединения. Электрофильные и нуклеофильные реагенты.

Методы работы с органическими веществами. Получение, выделение, идентификация и установление строения органических соединений. Основы техники безопасности при работе с органическими веществами. Общие методы работы. Нагревание и охлаждение. Кристаллизация. Упаривание, сушка, фильтрование, экстракция, перегонка, работа с вакуумом. Выделение индивидуального вещества путем перегонки, кристаллизации, экстракции. Применение разных видов хроматографии для разделения и идентификации веществ. Иониты и разделение на их основе.

Элементный анализ: определение углерода, водорода, азота, галогенов, серы, фосфора. Определение молекулярной массы. Вывод эмпирической и молекулярной формул.

Функциональный анализ. Химические методы качественного и количественного определения функциональных групп: кратных связей, гидроксила, амино, карбоксильной и др.

Идентификация химических соединений по их химическим константам. Определение температуры кипения, температуры плавления, плотности, показателя преломления и величины удельного угла вращения.

## 3.2. УГЛЕВОДОРОДЫ

### Алканы

Гомологический ряд предельных углеводородов, их изомерия и номенклатура. Первичный, вторичный, третичный и четвертичный атомы углерода. Понятие о конформациях. Радикалы (алкилы): определение и название. Природные источники алканов (нефть, природный газ). Способы получения из галогенпроизводных, непредельных углеводородов.

Физические свойства алканов и закономерности их изменений в гомологическом ряду. Химические свойства. Реакции замещения (галогенирование, нитрование, сульфохлорирование) и реакция с разрывом цепи (окисление, крекинг). Синтетические моющие средства, проблема уничтожения их отходов. Методы идентификации алканов.

### Алкены

Гомологический ряд этиленовых углеводородов. Номенклатура. Электронная природа, геометрия свойства двойной связи. Изомерия цепи и положения двойных связей, цис- транс- изомерия. Способы получения из галогенпроизводных, спиртов, алканов.

Физические свойства и их изменение в гомологическом ряду. Химические свойства. Реакции присоединения водорода, галогенов, галогенводородов, воды и серной кислоты. Понятие об электрофильном и радикальном механизме присоединения по двойной связи. Правило Марковникова и его объяснение. Перекисный эффект Хараша. Реакция окисления по Вагнеру. Озонирование.

Полиэтилен. Полипропилен. Иониты. Применение этиленовых углеводородов и полимеров на их основе в сельском хозяйстве, быту и промышленности. Этилен как фитогормон. Методы идентификации алкенов.

### Диены и полиены

Бутадиен -1,3 (дивинил), изопрен. Промышленный синтез и применение. Сопряженные двойные связи и их особые свойства. Образование  $\pi$ -молекулярных орбиталей и их делокализация.

ция на примере бутадиена -1,3. Особенности присоединения в сопряженной системе (1,4 - присоединение). Электрофильный механизм присоединения галогенов и галогенводородов.

Полимеризация диенов. Понятие о строении природного каучука. Синтетический каучук. Методы идентификации диенов.

### **Алкины**

Гомологический ряд ацетиленовых углеводородов, их изомерия и номенклатура. Способы получения алкинов. Электронное строение и особые свойства тройной связи. Химические свойства: гидрирование, присоединение галогенов и галогенводородов, гидратация по Кучерову и другие реакции по тройной связи. Реакции подвижного водородного атома при тройной связи «углерод-углерод»: замещение на металл, присоединение по карбонильной группе, димеризация ацетилена в вилацетилен. Методы идентификации.

### **Арены**

Ароматичность. Правило Хюккеля. Ароматические углеводороды ряда бензола. Изомерия и номенклатура. Современные представления о строении молекулы бензола. Сопряжение. Энергия резонанса. Методы получения аренов.

Физические свойства. Электрофильное замещение: галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование (реакция Фриделя-Крафтса). Теория замещения в бензольном ядре. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители, их направляющее влияние. Индуктивный и мезомерный эффекты, согласованная и несогласованная ориентация.

Реакции присоединения к бензольному кольцу: гидрирование, присоединение галогена (гексахлоран). Реакции галогенирования в ядро и боковую цепь. Реакции окисления гомологов бензола. Понятие о полициклических ароматических соединениях (нафталин, антрацен, фенантрен, безофирен и др.). Канцерогены. Инсектициды. Методы идентификации аренов.

### **Циклоалканы**

Классификация циклоалканов, их номенклатура. Изомерия: структурная и стереоизомерия (цис- транс- изомерия, энантиомерия). Способы получения из ароматических углеводородов, дигалогенпроизводных и дикарбоновых кислот. Понятие о строении 3,6-ти членных циклов. Химические свойства малых и больших циклов. Теория напряжения Байера и границы ее применения. Методы идентификации.

## **3.3. ТЕРПЕНЫ И СТЕРОИДЫ**

Природные источники изопреноидов. Живица и ее переработка. Канифоль. Скипидар. Понятие о терпенах и эфирных маслах. Классификация. Алифатические терпены и терпеноиды: мирцен, гераниол, цитраль. Моноциклические терпены: лимонен, ментол. Бициклические терпены:  $\alpha$ -пинен, его переход в пинан, камфора, борнеол.

Каротиноиды: ликопин, каротины, витамин А. Понятие о стероидах: стериды, желчные кислоты, стероидные гормоны (эстрон, тестостерон, кортикостерон, преднизолон). Фитогормоны: гиббереллины, абсцизовая кислота.

## **3.4. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОГОВ**

Классификация, изомерия, номенклатура. Общие способы получения: галогенирование углеводородов, замещение гидроксильной группы на галоген, присоединение галогенов и галогенводородов по кратным связям. Индуктивный эффект. Химические свойства моногалогенпроизводных алканов: замещение галогена на водород, гидроксил, аминную и нитрильную группу.

Реакции отщепления (элиминирование) галогена. Взаимодействие галогенпроизводных с металлами: реакция Вюрца, магниорганические соединения. Химические особенности галогенпроизводных с несколькими атомами галогена у одного углеродного атома (их омыление). Методы идентификации.

Дихлорэтан, хлороформ, фреоны, их применение. Химические свойства галогенпроизводных непредельных углеводородов.

Хлористый винил, трифтор- и тетрафторэтилены, их полимеризация. Тефлон, силикон. Наполнители, пластификаторы, стабилизаторы.

Химические свойства галогенпроизводных ароматических углеводородов. Применение галогенпроизводных в сельском хозяйстве.

### 3.5. СПИРТЫ. МЕРКАПТАНЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ.

Спирты. Определение и классификация. Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов (алкоголей), изомерия и номенклатура. Способы получения из галогенпроизводных, этиленовых углеводородов, карбонильных соединений, сложных эфиров.

Водородные связи и их влияние на физические свойства. Химические свойства спиртов. Взаимодействие с активными металлами, галогенидами фосфора, спиртами и кислотами. Окисление первичных, вторичных и третичных спиртов. Дегидратация и дегидрирование. Метиловый и этиловый спирты, их получение и значение. Пропиловый, бутиловый, амиловый и высшие (цетиловый, мирициловый) спирты, их значение.

Двух-, трех- и полиатомные спирты. Изомерия и номенклатура. Получение из галогенпроизводных и этиленовых углеводородов. Химические свойства. Взаимное влияние двух функциональных групп.

Трехатомные спирты (глицерины). Глицерин. Распространение в природе. Способы получения. Глицераты. Глицериды. Продукты окисления глицерина. Понятие о многоатомных спиртах. Эритриты. Пентиты. Гекситы.

Алициклические спирты: циклогексанол, инозиты. Непредельные спирты. Виниловый, поливиниловый и аллиловый спирты, их получение, свойства и применение.

Простые эфиры. Строение, номенклатура и изомерия простых эфиров. Способы получения: межмолекулярная дегидратация спиртов, взаимодействие галогенпроизводных с алкохолями. Физические и химические свойства простых эфиров.

Образование солей оксония. Отношение к щелочным металлам. Диэтиловый эфир, его применение. Перекись диэтилового эфира, ее взрывоопасность. Диоксан. Понятие об эфирах серной, азотной кислот. Диметилсульфат. Фосфорорганические соединения. Эфиры кислородных кислот фосфора, их биологическое значение.

Фосфорсодержащие инсектициды. Ангидризация фосфорной кислоты. Макроэргические связи. АМФ, АДФ, АТФ.

### 3.6. ФЕНОЛЫ

Определение. Классификация, изомерия, номенклатура. Природные источники и способы получения фенолов из ароматических углеводородов, их галогенпроизводных и аминов.

Строение. Отличие фенолов от ароматических спиртов. Взаимное влияние радикала и функциональной группы. Повышенная кислотность фенолов в сравнении со спиртами и ее причины. Фенолята. Простые и сложные эфиры. Бромирование, нитрование и окисление фенола. Качественные реакции. Нитрофенолы, их получение, свойства и значение. Пикриновая кислота.

Двухатомные фенолы: пирокатехин, резорцин, гидрохинон; их строение, свойства и значение. Взаимное превращение «хинон-гидрохинон». Хингидрон.

Трехатомные фенолы: пирогаллол, флороглюцин, оксигидрохинон, витамин Е. Методы идентификации:

### 3.7. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Гомологический ряд предельных альдегидов и кетонов, их номенклатура и изомерия. Способы получения карбонильных соединений из спиртов, дигалогенпроизводных. Строение карбонильной группы.

Химические свойства альдегидов и кетонов. Понятие о нуклеофильном присоединении по карбонильной группе. Присоединение водорода, спиртов, гидросульфита натрия, сильной кислоты, магнийорганических соединений. Ацетали, кетали.

Реакция с аммиаком, гидразином, фенилгидразином, семикарбазидом. Реакции с участием  $\alpha$ -водородного атома: галогенирование, альдольная и кротоновая конденсация. Окисление альдегидов и кетонов. Сходство и различия альдегидов и кетонов. Методы идентификации.

Муравьиный альдегид (формальдегид), получение и свойства. Применение в технике, сельском хозяйстве и медицине. Уксусный альдегид. Ацетон, получение, свойства и применение. Непредельные альдегиды. Акролеин, его получение и свойства. Цитраль.

Ароматические альдегиды и кетоны. Бензальдегид. Ацетофенон и бензофенон как примеры кетонов ароматического ряда. Витамины группы К. Понятие о хинонах.

### **3.8. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ**

#### **Монокарбоновые кислоты**

Определение. Классификация карбоновых кислот. Гомологический ряд предельных одноосновных кислот, изомерия и номенклатура.

Методы получения кислот окислением альдегидов, спиртов, из галогенпроизводных, нитрилов. Электронное строение карбоксылной группы, Мезомерия аниона. Водородная связь в кислотах. Физические свойства кислот, влияние ассоциации.

Химические свойства кислот. Константа кислотности и зависимость ее от строения кислот, влияние электродонорных и электроакцепторных групп. Функциональные производные карбоновых кислот: соли, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы. Хлорирование кислот.

Сложные эфиры. Получение из кислот (этерификация), хлорангидридов и ангидридов. Понятие о механизме реакции этерификации. Физические и химические свойства: гидролиз (омыление), переэтерификация.

Муравьиная кислота. Нахождение в природе. Свойства: окисление, дегидратация. Уксусная кислота. Получение. Свойства и реакции.

Пальмитиновая и бензойная кислоты. Стеариновая кислота. Пример ароматических кислот, получение. Нахождение в природе. Методы идентификации.

#### **Дикарбоновые кислоты**

Определение. Общие методы синтеза. Щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая и адипиновая кислоты. Особые свойства метиленовой группы малонового эфира, Ангидриды дикарбоновых кислот. Фталевая кислота. Терепфталевая кислота и синтетическое волокно на ее основе (лавсан).

#### **Непредельные кислоты**

Акриловая кислота, ее эфиры, нитрил. Метакриловая кислота. Оргстекло. Фумаровая и малеиновая кислоты. Различие свойств цис- транс-изомеров. Олеиновая, линолевая, линоленовая кислоты. Эруковая кислота, ее нахождение в природе.

#### **Оксикислоты**

Определение, Изомерия. Номенклатура. Получение оксикислот из галогенпроизводных кислот, при окислении гликолей, восстановлением кетокислот. Реакции по гидроксылной и карбонильной группам. Дегидратация  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -оксикислот. Лактиды. Лактоны.

Представители оксикислот: гликолевая, молочная, яблочная, винные кислоты, лимонная кислота. Нахождение в природе, получение. Сегнетова соль и реактив Фелинга. Фенолкарбоновые кислоты. Салициловая кислота. Галловая кислота и танин.

#### **Альдегидо- и кетокислоты**

Определения. Одноосновные альдегидо- и кетокислоты: глиоксилная, пировиноградная, ацетоуксусная и левулиновая. Получение. Химические свойства. Реакции восстановления, превращение в аминокислоты. Ацетоуксусный эфир.

### **3.9. ЛИПИДЫ**

Определение. Жиры. Состав и строение. Классификация жиров. Отличие жидких жиров от твердых. Химические свойства; омыление, гидрогенизация. Прогоркание жиров. Превращение жидких жиров в твердые. Техническая переработка и использование. Значение жиров. Олифа, сиккативы, мыла.

Детергенты. Физико-химическое объяснение моющего действия мыла. Синтетические моющие средства, проблема уничтожения их отходов.

Сложные липиды. Фосфатиды: лецитины и кефалины. Состав и строение. Биологическое значение.

### **3.10. УГЛЕВОДЫ**

Распространение в природе и биологическая роль. Роль фотосинтетической деятельности растений. Классификация по числу углеводных остатков, числу атомов углерода, характеру карбонильной группы, типу циклической связи атомов.

## Моносахариды

Классификация по числу углеродных атомов (триозы, тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы), по характеру карбонильной группы (альдозы, кетозы). Альдопентозы (рибоза, дезоксирибоза, ксилоза) и альдогексозы (глюкоза, манноза, галактоза), их строение и нахождение в природе. Фруктоза как представитель кетоз. Строение и свойства, отличие от глюкозы.

Структурная изомерия (положения карбонильной группы). Стереои́зомерия: энантиомерия (оптическая изомерия). D и L - ряды. Способы изображения строения, проекционные формулы Фишера.

Таутомерия. Открытые и циклические формы. Мутаротация. Пирозная и фуранозная формы.  $\alpha$  -  $\beta$  - пиранозы. Аномеры. Формулы Хеуорса и конформационные формулы. Полуацетальный (гликозидный) гидроксил.

Физические и химические свойства. Характерные особенности полуацетального гидроксила. Гликозиды. Восстановление, окисление и ацилирование. Оновые и сахарные кислоты. Эпимеризация. Аскорбиновая кислота.

## Олигосахариды

Восстанавливающие дисахариды: мальтоза, лактоза, целлобиоза. Их образование и строение. Таутомерия. Невосстанавливающие дисахариды (сахароза). Образование и строение. Гидролиз. Инвертный сахар. Распространение в природе дисахаридов и их значение.

## Полисахариды

Крахмал, гликоген. Строение и свойства. Гидролиз крахмала. Декстрины, распространение в природе и значение. Инулин: строение, гидролиз и значение. Целлюлоза (клетчатка). Нахождение в природе. Строение и химические свойства. Эфиры целлюлозы. Гидролиз целлюлозы и его использование. Понятие о гемицеллюлозах и пектиновых веществах.

## 3.11. АМИНЫ И АМИДЫ

### Амины

Классификация аминов, их номенклатура. Особенности изомерии. Получение из галогенпроизводных, восстановлением нитросоединений, амидов, оксимов, нитрилов. Образование при декарбоксилировании аминокислот. Физические свойства. Роль электронной пары азота в проявлении основных свойств и комплексообразовании.

Химические свойства аминов. Солеобразование, алкилирование, ацилирование, действие азотистой кислоты. Моноамины: метиламин, диметиламин, триметиламин, тетраметиламмоний. Четвертичные аммониевые основания.

Диамины. Аминоспирты: этаноламин, холин, их строение. Ацетилхолин. Хлорхолинхлорид.

Амины ароматического ряда. Изомерия. Номенклатура. Получение из нитросоединений по реакции Зинина. Химические свойства. Взаимное влияние радикала и функциональной группы. Понижение основности ароматических аминов и повышение активности ароматического кольца к реакциям электрофильного замещения. Солеобразование, алкилирование, ацилирование аминогруппы. Реакция с азотистой кислотой первичных ароматических аминов (диазотирование). Диазосоединения. Реакция азосочетания. Методы идентификации:

### Амиды

Определение. Гомологический ряд. Номенклатура. Получение из кислот, галогенангидридов, сложных эфиров и нитрилов. Электронное строение амидной группы. Понижение основности азота амидов по сравнению с аминами. Химические свойства: гидролиз, дегидратация, восстановление. Ацетаамид. Полиакриламид, свойства и применение. Амиды угольной кислоты. Карбаминовая кислота. Применение ее производных в качестве пестицидов. Мочевина. Получение, свойства и применение. Биурет. Применение мочевины и ее производных в сельском хозяйстве.

## 3.12. АМИНОКИСЛОТЫ

Определение и классификация. Изомерия, номенклатура. Распространение в природе. Методы выделения и анализа. Способы получения из галогензамещенных кислот, альдегидов и кетон, альдеги́до- и кето́кислот.

Физические и химические свойства. Амфотерная природа аминокислот, изоэлектрическая точка. Действие азотистой кислоты и формалина. Применение этих реакций для количественно-

го определения аминокислот. Реакции с нингидрином. Образование хелатов. Биохимическое декарбокислирование, дезаминирование. Образование хелатов. Биохимическое декарбокислирование, дезаминирование. Отношение  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - аминокислот к нагреванию.

Отдельные представители: глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин, серин, треонин, цистеин, цистин, метионин. Представители диаминомонокарбоновых кислот: лизин, аргинин (орнитин). Дикарбоновые аминокислоты: аспарагиновая и глутаминовая кислоты и их амиды (аспарагин, глутамин).

Ароматические аминокислоты: пролин, оксипролин, триптофан, гистидин. Заменяемые и незаменимые аминокислоты. Методы идентификации.

### **3.13. БЕЛКИ И ПЕПТИДЫ**

Распространение в природе. Элементный состав и молекулярная масса. Строение. Аминокислотный состав. Первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура белковых молекул. Типы связей (амидные, дисульфидные, водородные, солевые). Многообразие белков и их роль в природе. Физические и химические свойства. Осаждение, изоэлектрическая точка. Кислотный и ферментативный гидролиз. Качественные реакции. Классификация белков. Проблема искусственной пищи. Синтез белков и пептидов.

### **3.14. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Определение. Классификация. Ароматичность гетероциклических соединений. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом: пиррол, фуран, тиофен, их взаимное превращение (Ю.К.Юрьев). Способность к реакциям электрофильного замещения, ацидофобность (на примере пиррола).

Основность пиррола и пирролидина. Пиррол как структурная единица порфиринов. Понятие о строении хлорофилла и гемина.

Индол, ароматичность его строения, реакционная способность. Триптофан и продукты его метаболизма: триптамин, идолилуксусная кислота (гетероауксин).

Пиридин как представитель шестичленных азотистых гетероциклов. Ароматичность. Пассивность пиридина в реакциях электрофильного замещения. Основные свойства пиридина.

Никотиновая кислота, никотинамид (витамин РР). Понятие об алкалоидах. Никотин, анабазин, эфедрин, морфин; их значение и применение. Понятие об антибиотиках.

Гетероциклы с двумя гетероатомами. Имидазол. Ароматичность строения и основность. Его важнейшие производные: гистидин, гистамин. Пиримидин. Причины ароматичности строения. Особенности основных свойств. Производные пиримидина: цитозин, урацил, тимин; их таутомерные формы. Конденсированные гетероциклические соединения. Пуридин как ароматический гетероцикл. Реакционная способность пурина. Производные пурина: аденин, гуанин; их таутомерные формы. Кофеин. Мочевая кислота.

### **3.15. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ**

Нуклеопротеиды. Нуклеиновые кислоты, их состав. Общая классификация (ДНК, РНК). Нуклеотиды, нуклеозиды. Первичная структура нуклеиновых кислот. Правило Чаргаффа. Вторичная структура нуклеиновых кислот. Комплементарные основания. Типы водородных связей. Биологическое значение нуклеиновых кислот. Понятие о генетическом коде. Понятие о биосинтезе белка.

### **3.16. БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ**

Органические вещества биосферы. Природный газ, торф, каменный уголь, горные сланцы, древесина, нефть как источники органических соединений. Нефть, ее химический состав, происхождение и промышленная переработка.

Древесина и ее использование в лесохимической и целлюлозной промышленности для получения искусственных волокон, бумаги. Живица и ее переработка. Получение растительных сахаров, жиров, алкалоидов и их применение. Химические вещества (белки, антибиотики, витамины и др.), продуцируемые микроорганизмами. Пути использования биомассы животных организмов суши и моря.

Биологически активные органические соединения. Биологическое равновесие и деятельность человека. Пестициды и их классификация.

Инсектициды и акарициды: хлорорганические, фосфорорганические соединения. Синтетические пиретроиды - инсектициды нового поколения.

Фунгициды контактного действия: каптан, каратан и др. Фунгициды системного действия: ридомил, фундазол, байлетон, витавакс, байтан и др.

Гербициды сплошного и избирательного действия: производные феноксиуксусной кислоты (2,4-Д), производные мочевины (диурон и др.), симм-триазины (симазин и др.). Глифасат-N-фосфонометил, иллоксан (дихлорфопметил).

Регуляторы роста растений: ауксины (индолилуксусная кислота), гиббереллины. Ретарданты: хлорхолинхлорид (тур).

#### **Раздел IV. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Предмет, задачи и методы физической химии. Значение физической химии в биологических и сельскохозяйственных науках. Основные направления развития физической химии.

##### **4.1. АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА**

Фаза. Фазовые переходы. Понятие о мезофазе. Состояние вещества: газообразное, твердое, жидкое, плазма. Газообразное состояние. Законы идеальных газов. Уравнение состояния идеального газа. Парциальное давление. Закон Дальтона. Кинетическая теория газов. Скорость молекул и закон распределения скоростей. Реальные газы. Уравнение состояния реальных газов. (Уравнение Ван-дер-Ваальса). Конденсация газов и критическое состояние.

Твердое состояние. Кристаллические системы. Силикаты. Жидкое состояние. Плотность, молярный объем. Вязкость. Давление насыщенного пара жидкости. Вода. Жидкие кристаллы.

##### **4.2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Термодинамическая система и внешняя среда. Состояния системы, параметры состояния, экстенсивные и интенсивные свойства.

Функции состояния. Термодинамические процессы. Функции процесса. Термодинамическое равновесие.

Энергия и ее виды. Работа и теплота – формы перехода энергии. Внутренняя энергия. Энтальпия. Связь между внутренней энергией и энтальпией. Первый закон термодинамики. Приложение первого закона термодинамики к химическим процессам.

Термохимия. Тепловой эффект реакции. Теплоемкость при постоянном объеме и постоянном давлении. Зависимость теплоемкости от температуры.

Стандартное состояние и энтальпия образования вещества. Закон Г.И.Гесса и его следствия. Применение закона Гесса к расчету тепловых эффектов.

Второй закон термодинамики. Энтропия, ее изменение в обратимых и необратимых процессах. Энтропия изолированной, закрытой и открытой системы. Энтропия в биологических системах. Формула Больцмана.

Третий закон термодинамики. Абсолютная энтропия. Энтропия и структура вещества. Расчет изменения энтропии при фазовых превращениях и в химических реакциях.

Свободная энергия при постоянном давлении (энергия Гиббса). Полезная работа (энергия Гельмгольца). Свободная энергия и направление химических реакций. Понятие об экзергонических и эндэргонических реакциях. Стандартная свободная энергия образования соединений. Изменение свободной энергии при изменении температуры и давления. Расчет свободной энергии для обратимых превращений. Соотношение между термодинамическими функциями.

##### **4.3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Скорость химических реакций в гомогенных и гетерогенных системах. Средняя и мгновенная скорость химических реакций. Влияние Константа скорости. Элементарные реакции. Порядок и молекулярность реакции. Сложные реакции. Количественные соотношения между скоростью реакций и концентрациями реагентов.

Теория Аррениуса. Активированный комплекс. Уравнения Аррениуса. Влияние температуры на скорость биологических процессов.



#### **4.4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**

Химическое равновесие и его признаки. Влияние изменения внешних условий на равновесие, принцип Ле-Шателье. Закон действующих масс. Константа химического равновесия и ее связь с изменением свободной энергии.

Равновесие между фазами для чистых веществ. Диаграмма состояния. Уравнение Клапейрона. Квазиравновесные процессы в растениях и организмах.

#### **4.5. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ**

Раствор как физико-химическая система. Идеальные и реальные растворы. Термодинамика процесса растворения. Растворимость веществ. Влияние на растворимость внешних условий. Закон Генри.

##### **Растворы неэлектролитов и их коллигативные свойства**

Разбавленные растворы. Законы Рауля. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором. Температуры замерзания и кипения разбавленных растворов. Криоскопия. Эбуллиоскопия. Применение криоскопического и эбуллиоскопического метода для определения концентрации и молекулярной массы растворенного вещества.

Осмоз. Осмотическое давление разбавленных растворов. Закон Вант-Гоффа. Определение осмотического давления растворов криоскопическим методом. Биологические процессы и осмос. Понятие об онкотическом давлении.

##### **Растворы электролитов**

Образование ионов в растворах. Процессы сольватации. Теория электролитической диссоциации. Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Отклонение свойств растворов электролитов от законов Рауля и Вант-Гоффа. Изотонический коэффициент.

Равновесие в растворах слабых электролитов. Константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Расчет рН кислых и щелочных растворов. Расчет рН водных растворов солей. Развитие понятия кислоты и основания. Сила кислот и оснований.

Сильные электролиты. Теория П. Дебая и Г. Хюккеля. Активность, коэффициент активности. Ионная сила растворов.

Буферные системы, их состав и механизм действия. Расчет рН буферных систем, влияние различных факторов на рН буферных систем. Буферная емкость, влияние различных факторов на буферную емкость. Биологическое значение буферных систем.

#### **4.6. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Проводники первого и второго рода. Скорости движения ионов. Числа переноса. Удельная электрическая проводимость, ее зависимость от различных факторов.

Эквивалентная электрическая проводимость, ее зависимость от разбавления. Эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении. Закон независимости движения ионов (закон Кольрауша). Электролитическая подвижность ионов.

Определение степени и константы диссоциации слабых электролитов. Определение коэффициента электрической проводимости сильных электролитов. Определение растворимости труднорастворимых электролитов.

Кондуктометрическое титрование. Применение методов электрической проводимости для определения влажности сельскохозяйственной продукции и почв, динамики солевого режима почв.

#### **4.7. ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

Электродные процессы. Двойной электрический слой и его строение. Электроды и их классификация. Электродные потенциалы, стандартный потенциал. Уравнение электродного потенциала Нернста. Классификация электродов. Электроды первого рода. Электроды второго рода. Электроды индикаторные (измерительные) и электроды сравнения.

Обратимые и необратимые гальванические элементы. ЭДС гальванических элементов и их измерение. Термодинамика гальванических элементов. Химические цепи. Концентрационные цепи. Диффузионный потенциал и методы его устранения. Окислительно-восстановительные электроды и цепи. Уравнение Петерса.

Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в почвах и их измерение. Потенциометрия. Стекланный электрод с водородной функцией. Потенциометрический метод измерения рН. Потенциометрическое титрование. Ионселективные электроды. Определение ионов натрия и калия в почвах и растениях. Мембранные электроды. Биологические мембраны, их роль в жизни растений и животных.

#### **4.8. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ**

Свободная энергия поверхности раздела фаз. Способы уменьшения свободной энергии поверхности раздела фаз. Сорбционные процессы.

Адсорбция и ее виды. Адсорбция на поверхности раздела «твердое тело – газ». Теория молекулярной адсорбции Ленгмюра, изотерма адсорбции. Уравнения Фрейндлиха. Теория БЭТ.

Поверхностное натяжение. Адсорбция на границе раздела «жидкость-газ». Уравнение Гиббса. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) и поверхностно-инактивные вещества (ПИВ). Правило Траубе-Дюкло. Адсорбция на границе «твердое тело-жидкость». Гидрофильные и гидрофобные поверхности. Смачивание. Краевой угол смачивания. Уравнение Лапласа. Капиллярное давление.

### **Раздел V. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

#### **5.1. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ ПОЛУЧЕНИЕ**

Возникновение, предмет и задачи коллоидной химии. Дисперсные системы. Дисперсная фаза и дисперсионная среда. Классификация дисперсных систем. Природа коллоидных систем. Гетерогенные высокодисперсные системы и высокомолекулярные соединения.

Конденсационные методы получения коллоидных растворов: замена растворителя, гидролиз, обменные реакции, окисление, восстановление и др.

Дисперсионные методы получения коллоидных растворов: раздробление, электрическое распыление, раздробление при помощи ультразвука.

Пептизация.

#### **5.2. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ**

Поглощение и рассеивание света коллоидными системами. Эффект Фарадея-Гиндаля. Закон Рэлея. Оптическая анизотропия. Ультрамикроскопия. Электронная микроскопия и рентгенография при изучении структуры коллоидных частиц. Нефелометрия.

#### **5.3. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ**

Броуновское движение. Диффузия, коэффициент диффузии. Уравнения Фика, Эйнштейна-Смолуховского. Осмотическое давление. Седиментация. Седиментационно-диффузное равновесие. Полидисперсность коллоидов. Кривые распределения. Вязкость.

Методы очистки коллоидных систем; Диализ, электродиализ, ультрафильтрация, электроультрафильтрация, ультрацентрифугирование.

Значение молекулярно-кинетических факторов в процессах почвообразования и генезиса почв.

#### **5.4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ**

Двойной электрический слой. Теории строения двойного электрического слоя. Строение мицелл. Термодинамический и электрокинетический потенциал. Изоэлектрическое строение. Электрокинетические явления. Электрофорез и электроосмос. Потенциал седиментации (эффект Дорна) и потенциал протекания (эффект Квинке). Заряд поверхности частиц. Высокодисперсные почвы. Почвенные коллоиды.

#### **5.5. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ**

Кинетическая и агрегативная устойчивость. Факторы устойчивости. Коагуляция. Коагуляция электролитами, правило Шульце-Гарди. Коагуляция и электрокинетический потенциал. Коагуляция смесью электролитов. Взаимная коагуляция коллоидов. Теории коагуляции. Кинетика коагуляции.

Явление старения зольей. Стабилизация коллоидных систем. Защита коллоидов. Роль процессов коагуляции в образовании почв.

## **5.6. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ. ПОЛУКОЛЛОИДЫ**

Суспензии, их свойства, методы получения и стабилизации. Эмульсии. Пены. Дымы и туманы (аэрозоли). Практическое значение микрогетерогенных систем.

Полуколлоидные системы. Мыла. Моющие действия мыл. Защита окружающей среды от загрязнений.

## **5.7. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Специфические особенности растворов ВМС. Классификация растворов ВМС. Сходства и различия растворов ВМС с коллоидными системами и истинными растворами. Термодинамическая устойчивость растворов ВМС. Молекулярно-кинетические, оптические и электрические свойства растворов ВМС. Изоэлектрическое состояние и изоэлектрическая точка ВМС. Мембранное равновесие Доннана.

Набухание и растворение ВМС. Степень и скорость набухания. Факторы набухания.

Вязкость растворов ВМС, зависимость от pH среды, концентрации, температуры.

Нарушение устойчивости растворов ВМС. Высаливание, коацервация, расслоение, денатурация. Лиотропные ряды.

Полиэлектролиты.

## **5.8. ГЕЛИ И СТУДНИ**

Процессы структурообразования в дисперсных системах. Получение гелей и студней. Классификация гелей. Физико-химические свойства студней и гелей. Гели полиэлектролитов. Белковые, белково-коллоидные и другие мембраны и их значение в организмах. Тиксотропия. Синерезис.

Коллоидно-химические свойства протоплазмы.

# *I Семестр*

## *РАЗДЕЛ I. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

**ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН**  
**лекций по дисциплине “ХИМИЯ”**  
**Раздел 1. “Неорганическая химия”**

для студентов специальностей: 1-74 02 03 Защита растений и карантин;  
 1-74 02 04 Плодоовощеводство;  
 1-74 02 05 Агрохимия и почвоведения

**Курс 1 АЭФ**

**Семестр I**

№ модуля		Тема лекции	Кол-во часов
<b>МОДУЛЬ №1</b>	<b>Блок №1. Классы неорганических соединений. Хими-единений. Законы стехиометрии. Строение атомов. Химическая связь</b>	<b>1.1. Основы теории</b>	2
		1.1.1. Введение. Основные химические понятия и законы стехиометрии	2
		1.1.2. Строение атомов.	2
		1.1.3. Периодический закон и периодическая система элементов	2
	<b>Блок №2. Комплексные соединения. Хими-единения. Химическая кинетика</b>	1.1.4. Химическая связь и строение молекул. Метод валентных связей.	2
		1.1.5. Комплексные соединения.	2
1.1.5. Комплексные соединения. Основные положения теории КП		2	
	1.1.6. Общие закономерности химической кинетики	2	
<b>МОДУЛЬ №2. Растворы. Гидролиз солей. ОВР</b>	1.1.7. Растворы. Свойства и состав растворов.	2	
	1.1.7. Растворы электролитов. Типы электролитов. Ионные реакции. Водородный показатель.	2	
	1.1.7. Гидролиз солей. Типы гидролиза.	2	
	1.1.8. Окислительно-восстановительные процессы. Методы составления ОВР.	2	
	1.1.8. Электродные потенциалы. ЭДС окислительно-восстановительной реакции.	2	
<b>МОДУЛЬ №3. Химия s, p- и d-элементов</b>	<b>1.2 Химия биогенных элементов</b>	2	
	1.2.1. Химия s-элементов	2	
	1.2.2. Химия p-элементов.	2	
	1.2.2. Химия p-элементов.	2	
	1.2.3. Химия d-элементов (переходные металлы).	2	
	лекция – конференция	2	

**ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН**  
**лабораторных занятий**  
**по дисциплине “ХИМИЯ”**  
**раздел “Неорганическая химия”**

для студентов специальностей: 1-74 02 03 Защита растений и карантин;  
1-74 02 04 Плодоовощеводство;  
1-74 02 05 Агрохимия и почвоведения

**Курс 1 АЭФ**

**Семестр I**

№ пп.		ТЕМА ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ	Количество часов
неде	темы	<i><b>Раздел I. Неорганическая химия</b></i>	
1.		<b>1.1. Основы теории</b>	
	1.1.1	Инструктаж по ТБ и правила работы в химической лаборатории. Знакомство с химической посудой, оборудованием. Токсичные и опасные неорганические вещества. Основные классы неорганических соединений.	2
2.	1.1.1	Эквивалент. Решение задач на вывод формул и расчёт эквивалентов веществ.	2
3.	1.1.1	Закон эквивалентных отношений. Лабораторная работа.	2
4.	1.1.2.	Строение атомов.	2
5.	1.1.3.	Периодический закон и периодическая система элементов. Химическая связь.	2
6.	1.1.4.	Химическая связь и строение молекул. Метод валентных связей. ММО.	2
<u><b>МОДУЛЬ №1.</b></u> <b>Блок №1.” ”Классы неорганических соединений. Законы стехиометрии. Строение атомов. Химическая связь”</b>			
7.	1.1.5.	Комплексные соединения. Лабораторная работа.	2
8.	1.1.5.	Комплексные соединения. Основные положения теории кристаллического поля	2
9.	1.1.6.	Общие закономерности химической кинетики Лабораторная работа.	2
10.	1.1.6	Общие закономерности химической кинетики	2
<u><b>МОДУЛЬ №1.</b></u> <b>Блок №2.” Комплексные соединения. Химическая кинетика”</b>			
11.	1.1.7	Растворы. Свойства и состав растворов. Растворы электролитов. Типы электролитов. Ионные реакции. Водородный показатель.	2
12.	1.1.7	Гидролиз солей. Типы гидролиза. Лабораторная работа.	2
13.	1.1.8	Окислительно-восстановительные процессы. Методы составления ОВР.	2
14.	1.1.8	Электродные потенциалы. ЭДС окислительно-восстановительной реакции.	2
<u><b>МОДУЛЬ №2.</b></u> <b>”Растворы. Гидролиз солей. ОВР”</b>			
15.		<b>1.2 Химия биогенных элементов.</b>	
	1.2.1	Химия s - элементов	2
16.	1.2.2	Химия p – элементов. Лабораторная работа.	2
<u><b>МОДУЛЬ №3.</b></u> <b>” Химия s, p- и d – элементов”</b>			
17.	1.2.3	Химия d -элементов (переходные металлы). Химический эксперимент	2
Итого:			<b>34</b>

# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ МОДУЛЕЙ

## МОДУЛЬ №1

### БЛОК №1

#### ” ЗАКОНЫ СТЕХИОМЕТРИИ. СТРОЕНИЕ АТОМОВ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ”

##### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Предмет и задачи химии. Основные этапы развития химии.
  2. Теория и эксперимент в химии. Вещество как форма существования материи.
  3. Международная номенклатура неорганических соединений.
  4. Основные направления химизации, задачи агрохимической и экологической служб.
- Химия и окружающая среда.
5. Основные понятия химии. Атом. Молекула.
  6. Химический элемент. Простое и сложное вещество. Относительные и абсолютные массы атомов и молекул.
  7. Моль как мера количества вещества. Молекулярные и немолекулярные вещества.
  8. Основные стехиометрические законы: сохранения массы и энергии, кратных отношений, постоянства состава, объемных отношений. Понятие о дальтонидах и бертоллидах.
  9. Закон Авогадро. Объединенный закон газового состояния Клапейрона-Менделеева.
  10. Химический эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента. Закон эквивалентов.
  11. Первые модели строения атома. Основные положения теории Бора. Ядро атома. Протоны, нейтроны. Заряд ядра. Массовое число.
  12. Волновая теория строения атома. Двойственная природа электрона. Принцип неопределенности Гейзенберга.
  13. Понятие об электронном облаке. Электронная плотность. Радиус атома.
  14. Квантовые числа как характеристика состояния электрона в атоме, пределы их изменений.  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  - орбитали; их конфигурация и расположение в пространстве. Понятие об энергетическом уровне, подуровне, электронном слое, электронной оболочке, атомной орбитали (АО).
  15. Принцип Паули и емкость электронных оболочек. Правило Гунда, принцип наименьшей энергии. Порядок заполнения атомных орбиталей. Правило Клечковского. Строение электронных оболочек атомов химических элементов. Возбужденное состояние атома.
  16. Периодический закон. Периодическая система. Особенность заполнения электронами атомных орбиталей и формирование периодов.  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ - элементы и их положение в периодической системе.
  17. Периоды. Группы. Главные и побочные подгруппы. Металлы и неметаллы; их положение в периодической системе. Положение лантаноидов и актиноидов. Значение и физический смысл периодического закона. Границы периодической системы.
  18. Периодичность свойств. Радиусы атомов. Орбитальные и эффективные радиусы. Изменение атомных и ионных радиусов по периодам и группам.
  19. Энергия ионизации атомов. Факторы, определяющие величину энергии ионизации. Изменение величин энергии ионизации атомов по периодам и группам.
  20. Энергия сродства к электрону. Факторы, определяющие ее величину. Изменение величин энергии сродства к электрону по периодам и группам.
  21. Понятие об электроотрицательности элементов. Различная трактовка электроотрицательности. Шкала Поллинга. Изменение величин ЭО по периодам и группам.
  22. Закономерности изменения окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств элементов в периодической системе.
  23. Основные типы химических связей. Ковалентная (полярная и неполярная), ионная, металлическая связь.
  24. Количественные характеристики химических связей: энергия, длина, валентный угол, полярность, степень ионности связи, дипольный момент связи.

25. Образование химической связи. Природа химической связи. Квантовомеханическое описание химической связи. Метод валентных связей (ВС). Основные положения. Механизмы образования ковалентной связи (обменный и донорно-акцепторный). Свойства ковалентной связи: насыщенность, направленность, полярность и поляризуемость. Кратность связи;  $\sigma$  и  $\pi$  - связи.

26. Валентность химических элементов. Различные трактовки понятия валентности в современной химии. Понятие о спиновой и координационной валентности. Валентность с позиций метода ВС. Постоянная и переменная валентность. Координационное число и степень окисления элемента в его соединениях.

27. Гибридизация атомных орбиталей и пространственная конфигурация молекул. Направленность химических связей. Простейшие типы гибридизации:  $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -,  $sp^3d$ -,  $sp^3d^2$ . Гибридизация с участием неподеленных электронных пар.

28. Основные положения теории молекулярных орбиталей (МО). Энергетические диаграммы молекул. Порядок заполнения (заселения) электронами молекулярных орбиталей. Диаграммы МО и электронные формулы молекул. Определение порядка (кратности) связей. Молекулярные ионы, их устойчивость.

29. Особенности ионной связи. Металлическая связь.

30. Водородная связь. Природа водородной связи. Направленность водородной связи. Меж- и внутримолекулярная водородная связь. Водородная связь между молекулами фтороводорода, воды, аммиака. Водородная связь в белках.

## Типовые контрольные задания блоков и модулей

### Модуль №1.

#### Блок №1. "Классы неорганических соединений. Законы стехиометрии. Строение атома"

1. Основные понятия химии. Атом. Химический элемент.
2. Химические свойства основных оксидов на примере BaO (3 примера).
3. Написать диссоциацию следующих соединений:  
а) натрий гидроксида, б) азотистой кислоты, в) натрий карбоната, г) кальций гидроксохлорида, д) барий гидросульфида.
4. Рассчитать количество моль, объем, число молекул, которое содержится в 8 г  $O_2$ .
5. Рассчитать молярные массы эквивалентов:  
а) в соединениях  $Al(NO_3)_3$ ,  $HPO_3$ ,  $Ba(OH)_2$   
б) по реакции  $SeO_3 + NaOH \rightarrow NaHSeO_4$ .
6. Осуществить превращения: натрий  $\rightarrow$  натрий гидроксид  $\rightarrow$  натрий дигидрофосфат  $\rightarrow$  натрий гидрофосфат  $\rightarrow$  натрий ортофосфат  $\rightarrow$  барий ортофосфат
7. Получить и назвать все соли, которые образуются при взаимодействии  $Ca(OH)_2$  и  $H_3PO_4$ .
8. Написать последовательность заполнения АО и электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атома (возбужденное состояние показать графически):  ${}_{33}As$ . Написать электронные формулы ионов:  $As^{+3}$ ,  $As^{+5}$ ,  $As^{-3}$  и составить формулы их оксидов.
9. Написать структурную формулу соединения  $O_2$  и определить по разности ЭО тип химической связи. Показать методом ВС механизм образования химической связи и охарактеризовать тип кристаллической решетки.
10. Какой тип гибридизации в молекуле  $BH_3$ . Дать полный ответ.



# ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ МОДУЛЯ №1.

## ЛЕКЦИЯ №1 “ Введение. Основные химические понятия и законы стехиометрии ”

План:

1. Предмет и задачи химии. Химия как наука о веществах и их превращениях.
2. Международная номенклатура неорганических соединений.
3. Основные понятия химии.
4. Основные стехиометрические законы.
5. Химический эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента. Закон эквивалентов.

### 1. Предмет и задачи химии. Химия как наука о веществах и их превращениях

Решение большинства специальных задач базируется на применении основных законов естествознания в условиях практической деятельности человека. Поэтому успешная производственная деятельность немислима без освоения в той или иной степени наук о природе - в первую очередь, математики, физики и химии.

Курс неорганической химии позволяет студентам глубоко изучить химический состав неорганических веществ, живых организмов и закономерности химических процессов, лежащих в основе химических превращений. Изучение химии позволяет получить современное научное представление о материи и формах её движения, о веществе как одном из видов движущейся материи, о механизме превращения химических соединений, о свойствах технических материалов и применении химических процессов в сельском хозяйстве и в современной экологической практике. В связи с этим представляется необходимым прочное усвоение основных законов химии и теории химии, овладение техникой химических расчётов, выработка навыков самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых фактов.

Химия - наука о составе, строении, свойствах и превращениях веществ. Цель изучения химии - освоить современные представления о строениях как атомов и молекул, так и вещества в целом, а также об основных законах, управляющих процессами превращения веществ. В результате необходимо овладеть основами квантово-механического подхода к описанию микромира, строения атомов, молекул и конденсированных форм вещества; понимать обоснование периодического закона; уметь проводить элементарные химико-термодинамические и кинетические расчёты; получить навыки проведения простых химических опытов.

Изучение химического состава неорганических веществ и живых организмов, а также закономерностей химических реакций, лежащих в основе биохимических превращений, даёт возможность управлять процессами жизнедеятельности.

В результате изучения дисциплины студент должен закрепить основные химические понятия и законы, усвоить наиболее важные кинетические закономерности химических процессов, изучить свойства коллоидных растворов, свойства биогенных элементов и их соединений, представляющих наибольший интерес для специалистов сельского хозяйства, иметь представление о качественном анализе и основных методах количественного.

### 2.Международная номенклатура неорганических соединений.

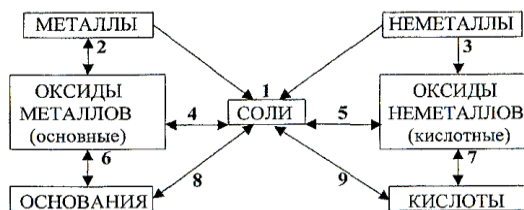
Основой химических веществ являются химические соединения. В настоящее время известно около 20 миллионов химических соединений, большинство из них являются органическими. Тем не менее, несколько миллионов химических соединений относятся к неорганическим веществам. Несмотря на столь многочисленный состав, большинство неорганических соединений укладываются в общую схему классификации, которая выглядит следующим образом.

#### 1. *Металлы и неметаллы*      *простые вещества*

2. *Оксиды*
3. *Основания*
4. *Кислоты*
5. *Соли*

}      *сложные  
вещества*

Существует связь между указанными классами, что позволяет получать вещества одного класса из веществ другого класса. Такая связь называется *генетической*. Ее удобно отобразить в виде блок-схемы:



Название сложных неорганических веществ даётся как в соответствии с правилами, принятыми в русскоязычной литературе по химии: название электроотрицательной части (аниона) даётся в именительном падеже, название электроположительной части (катиона) – в родительном падеже ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – оксид железа (III)); а по правилам международной номенклатуре, согласно которой сначала называется катион, а затем анион ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - железо(III)-оксид).

Среди неорганических соединений электролитами являются кислоты, основания, соли.

**Кислоты** - это электролиты, образующие при электролитической диссоциации в качестве катионов только катионы водорода. Число ионов водорода, способных образоваться в результате диссоциации одной молекулы кислоты называется *основностью* кислоты. Кислоты могут быть одноосновными ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) и многоосновными ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Т а б л и ц а 1. **Формулы и название кислот и кислотных остатков**

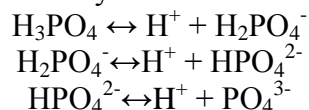
Название кислот	Формулы кислот	Название кислотных остатков средних солей
Фтороводородная (плавиковая)	$\text{HF}$	Фторид
Хлороводородная (соляная)	$\text{HCl}$	Хлорид
Бромоводородная	$\text{HBr}$	Бромид
Иодоводородная	$\text{HI}$	Иодид
Циановодородная	$\text{HCN}$	Цианид
Сероводородная	$\text{H}_2\text{S}$	Сульфид
Селеноводородная	$\text{H}_2\text{Se}$	Селенид
(орто) Борная	$\text{H}_3\text{BO}_3$	Ортоборат ( $\text{BO}_2^-$ - метаборат; $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ - тетраборат)
Угольная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	Карбонат
Метакремниевая	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	Метасиликат
Ортокремниевая	$\text{H}_4\text{SiO}_4$	Ортосиликат
Мышьяковая	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	Арсенат
Мышьяковистая	$\text{H}_3\text{AsO}_3$	Арсенит
Метафосфорная	$\text{HPO}_3$	Метафосфат
Ортофосфорная	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Ортофосфат
Пиро(ди)фосфорная	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Пиро(ди)фосфат
Фосфористая	$\text{H}_3\text{PO}_3$	Фосфит
Фосфорноватистая	$\text{H}_3\text{PO}_2$	Гипофосфит
Азотная	$\text{HNO}_3$	Нитрат
Азотистая	$\text{HNO}_2$	Нитрит
Серная	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Сульфат
Сернистая	$\text{H}_2\text{SO}_3$	Сульфит
Селеновая	$\text{H}_2\text{SeO}_4$	Селенат
Селенистая	$\text{H}_2\text{SeO}_3$	Селенит
Хромовая	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	Хромат
Дихромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихромат
Марганцовая	$\text{HMnO}_4$	Перманганат
Марганцовистая	$\text{H}_2\text{MnO}_4$	Манганат
Хлорноватистая	$\text{HClO}$	Гипохлорит
Хлористая	$\text{HClO}_2$	Хлорит
Хлорноватая	$\text{HClO}_3$	Хлорат
Хлорная	$\text{HClO}_4$	Перхлорат
Бромноватая	$\text{HBrO}_3$	Бромат
Иодноватая	$\text{HIO}_3$	Иодат

В зависимости от величины степени диссоциации кислоты бывают *сильными* и *слабыми*.

Сильные кислоты являются сильными электролитами, диссоциируют практически полностью, в растворе присутствуют только катионы водорода и анионы кислотного остатка, недиссоциированные молекулы отсутствуют. Примеры сильных кислот: HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>. В ионных уравнениях их формулы пишутся в диссоциированном виде.

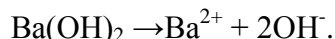
Слабые кислоты являются слабыми электролитами, диссоциированы в незначительной степени, в их водных растворах преобладают недиссоциированные молекулы, присутствует также небольшое количество катионов водорода и анионов кислотного остатка. Вследствие этого, в ионных уравнениях формулы таких электролитов следует писать в недиссоциированном виде. Примеры слабых кислот: H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, HClO, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HF, большинство карбоновых кислот.

Диссоциация многоосновных кислот протекает *ступенчато*, то есть только часть ионов, образовавшихся на первой ступени, диссоциирует дальше. Пример: диссоциация ортофосфорной кислоты в 0,1 М растворе по отдельным ступеням:



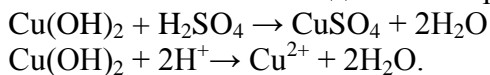
**Основания** - это электролиты, образующие в результате электролитической диссоциации в качестве анионов только анионы OH<sup>-</sup> (гидроксид-ионы). Число гидроксид-ионов, приходящихся на один катион металла, называется *кислотностью* основания. Соответственно, бывают однокислотные (NaOH, KOH) и многокислотные (Ca(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>) основания.

Основания делятся на сильные (щелочи) и слабые. Заметные концентрации гидроксид-ионов в растворе могут создать только сильные основания - щелочи. Щелочами являются гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>). Все остальные основания являются слабыми. Гидроксиды бериллия и магния не являются щелочами. Причем Be(OH)<sub>2</sub> - амфотерное основание, Mg(OH)<sub>2</sub> - слабое, но не амфотерное основание. Аммоний гидроксид NH<sub>4</sub>OH (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) является слабым растворимым основанием, образуется при растворении аммиака в воде. Все щелочи - сильные электролиты, диссоциируют полностью и необратимо:



В ионных уравнениях формулы щелочей следует писать в диссоциированном виде. Щелочи изменяют окраску индикаторов (фенолфталеин - малиновый; лакмус - синий; метилоранж - желтый); они взаимодействуют с кислотами (реакция нейтрализации), кислотными и амфотерными оксидами, амфотерными гидроксидами, солями (в случае образования нерастворимого основания),

Нерастворимые основания не могут создать заметной концентрации ионов OH<sup>-</sup>, поэтому ряд свойств, присущих щелочам для них нехарактерен. В уравнениях реакций формулы нерастворимых оснований следует писать в недиссоциированном виде. Для нерастворимых оснований возможно только взаимодействие с растворами кислот (реакция нейтрализации):



**Солями** называются сложные вещества, образованные катионами металла (а также аммония NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) и анионами кислотного остатка. Соли можно рассматривать как продукты нейтрализации кислот и оснований. Продуктами полной нейтрализации являются *средние* соли, состоящие только из катионов металлов и кислотных остатков (NaCl, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Нейтрализация многоосновных кислот и многокислотных оснований может осуществляться неполностью, при этом образуются *кислые* и *основные* соли.

Примеры. *Кислые соли*: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – аммоний гидроортофосфат; Ca(HS)<sub>2</sub> – кальций гидросульфид; NaHCO<sub>3</sub> – натрий гидрокарбонат или питьевая сода.

*Основные соли*: ZnOHCl - цинк гидрохлорид; (CuOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – медь(II) гидрокарбонат или малахит.

*Комплексные соли* содержат комплексные ионы:  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  - тетрагидроксоалюминат натрия. Соли являются сильными электролитами, в водном растворе полностью диссоциируют на катион металла и анион кислотного остатка:  $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ .

В ионных уравнениях реакций формулы растворимых солей следует писать в диссоциированном виде.

### 3. Основные понятия химии

В химических расчетах используется единица количества вещества – *моль*. Один моль любого вещества содержит число Авогадро ( $N_A=6,02 \cdot 10^{23}$ ) частиц, из которых оно состоит. Масса одного моль вещества называется *молярной массой (M)*

### 4. Основные стехиометрические законы

*Стехиометрия* – раздел химии, который рассматривает количественные соотношения между реагирующими веществами. Теоретической основой расчетов количественных соотношений между элементами в соединениях или между веществами в уравнениях химических реакций являются фундаментальные законы химии, часто называемые стехиометрическими законами.

#### 4.1. Закон сохранения массы и энергии: (Ломоносов, 1748)

Масса веществ, вступающих в реакцию равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции:  $\text{Ca} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2$

$$40 + 71 = 111$$

М.В. Ломоносов связывал закон сохранения массы веществ с законом сохранения энергии. Взаимодействие массы и энергии выражается уравнением А. Эйнштейна:

$$E=mc^2; \quad c=3 \cdot 10^8 \text{ м/с.}$$

**Современная формулировка:** В изолированной системе сумма масс (энергий) веществ до химической реакции равна сумме масс (энергий) образовавшихся веществ после реакции.

#### 4.2. Закон постоянства состава (Пруст, 1808)

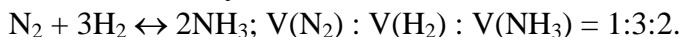
Любое сложное вещество молекулярного строения независимо от способа получения имеет постоянный качественный и количественный состав. В природе существуют вещества с молекулярной и кристаллической (ионной) структурой: вещества с постоянным составом – дальтониды ( $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CO}_2$ ); вещества переменного состава – бертоллиды (от  $\text{TiO}_{0,7}$  до  $\text{TiO}_{1,3}$ ).

#### 4.3. Закон кратных отношений (Дальтон, 1803)

Атомы в молекуле, а также их массы относятся друг к другу как небольшие целые числа.  $\text{C} : \text{H} = 1 : 2$ ; Если два элемента образуют между собой более одного соединения, то массы одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.

#### 4.4. Закон простых объёмных отношений (Гей-Люссак, 1808)

Объёмы вступающих в реакцию газов, а также объёмы газообразных продуктов реакции относятся между собой как небольшие целые числа.



#### 4.5. Закон Авогадро.

В равных объёмах различных газов при одинаковых условиях (p,t) содержится одинаковое число молекул.

Следствие 1: Один моль любого газа в нормальных условиях занимает объём = 22,4 л/моль –  $V_m$  молярный объём. Н.у. :  $p = 1 \text{ атм} ; 101 \text{ кПа}, T = 0^\circ \text{C} ; 273^\circ \text{K}$ .

Следствие 2: Отношение плотностей двух газов прямо пропорционально отношению их молярных масс:  $\rho_1 / \rho_2 = M_1 / M_2 = D$ ;  $D(\text{H}_2) = M(\text{газа})/2$ ;  $D(\text{возд.}) = M(\text{газа})/29$

#### 4.6. Закон Менделеева – Клапейрона.

$$pV = nRT; \quad R = 8,314; \text{ если } p = \text{Па}, V = \text{м}^3; \\ R = 0,082; \text{ если } p = \text{атм}, V = \text{л}.$$

#### 4.7. Объединённый газовый закон.

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0}$$

## 5. Химический эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента. Закон эквивалентов.

Введение в химию понятия эквивалент позволило сформулировать закон эквивалентов: вещества друг с другом взаимодействуют в строго пропорциональных соотношениях. При решении задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона: отношения масс веществ вступивших в реакцию прямо пропорционально отношению молярных масс их эквивалентов,  $m_1/m_2 = M_{\text{ЭКВ}1}/M_{\text{ЭКВ}2}$ .

Эквивалент – условная или реальная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции соответствует одному катиону  $\text{H}^+$ , а в окислительно-восстановительной реакции – одному электрону. Реальная частица – молекула, атом или ион, условная частица – определенная часть молекулы, атома или иона.

Фактор эквивалентности ( $f_{\text{ЭКВ}}$ ) – доля условной или реальной частицы эквивалента вещества.  $f_{\text{ЭКВ}} = 1/z$ , где  $z$  – степень окисления элемента или число эквивалентности;

$$f_{\text{ЭКВ}} \leq 1; f_{\text{ЭКВ}}(\text{O}^{-2}) = 1/2$$

$M_{\text{ЭКВ}}(x)$  – молярная масса эквивалента – это молярная масса 1 моль эквивалента вещества; рассчитывается по формуле  $M_{\text{ЭКВ}}(x) = M_{(x)} * f_{\text{ЭКВ}}$ .

При вычислении молярных масс эквивалентов веществ необходимо учесть следующее:

- молярная масса эквивалента оксида равна сумме молярных масс эквивалентов кислорода и элемента, входящего в состав оксида;

- молярная масса эквивалента кислоты равна:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{к-ты}) = M_{(\text{к-ты})} * f_{\text{ЭКВ}}, \text{ где } f_{\text{ЭКВ}}(\text{к-ты}) = 1/\text{число } \text{H}^+$$

- молярная масса эквивалента основания равна:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{осн}) = M_{(\text{осн})} * f_{\text{ЭКВ}}, \text{ где } f_{\text{ЭКВ}}(\text{осн}) = 1/\text{число } \text{OH}^-$$

- молярная масса эквивалента соли равна:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{соли}) = M_{(\text{соли})} * f_{\text{ЭКВ}}, \text{ где } f_{\text{ЭКВ}}(\text{соли}) = 1/(\text{число } \text{Me} * \text{ст. ок. Me})$$

- молярная масса эквивалента сложного вещества не является величиной постоянной, а зависит от химической реакции, в которой принимает участие данное соединение.

для нитрата дигидроксовисмута (III)



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3) = 1/1; M_{\text{ЭКВ}}(\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3) = M_{(\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3)} * f_{\text{ЭКВ}} = 305 * 1/1 = 305 \text{ г/моль};$$

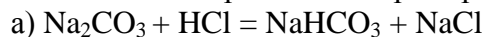
количество вещества эквивалента  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  равно 1.

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{KOH}) = 1/1; M_{\text{ЭКВ}}(\text{KOH}) = 56 * 1/1 = 56 \text{ г/моль};$$

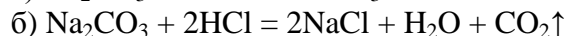
количество вещества эквивалента KOH равно 1

- Эквивалентные объёмы газов:  $V_{\text{ЭКВ}}(1/2 \text{ H}_2) = 11,2 \text{ л/моль}; V_{\text{ЭКВ}}(1/4 \text{ O}_2) = 5,6 \text{ л/моль}.$

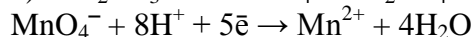
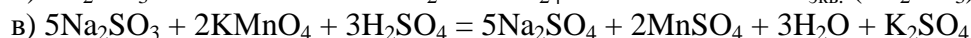
Фактор эквивалентности одного и того же вещества может иметь разные значения в разных реакциях. Рассмотрим это на примере:



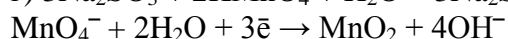
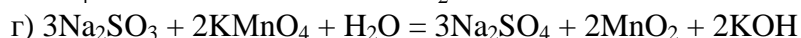
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$$



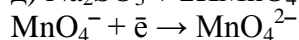
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$$



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$$



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 1/3$$



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = 1$$

## ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### Классы неорганических соединений. Законы стехиометрии

*Цель:* Расширение и углубление базовых знаний студентов по основным положениям атомно-молекулярного учения и законам стехиометрии.

#### *Задачи*

- Закрепить основные понятия и законы химии.
- Рассмотреть эквивалент и закон эквивалентных отношений.
- Усвоить свойства основных классов неорганических соединений, знать их особенности.
- Приобрести навыки решения задач.

#### **Методика выполнения блочно-модульных заданий**

**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по учебным пособиям и лекциям.

**Задание 2.** Химические свойства оснований.

Ответ. Химические свойства оснований:

1.  $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .
2.  $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$
4.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{BeO} + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaBeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{AlO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

**Задание 3.** Написать уравнения диссоциации следующих соединений:

гидроксида калия:  $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$

ортофосфорной кислоты:  $\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$   
 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$   
 $\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$

сульфата хрома (III):  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$

гидросульфида натрия:  $\text{NaHS} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HS}^-$   
 $\text{HS}^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$

гидроксонитрата магния:  $\text{MgOHNO}_3 \rightarrow \text{MgOH}^+ + \text{NO}_3^-$   
 $\text{MgOH}^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$

**Задание 4.** Закончить уравнения реакций и назвать продукты:

а)  $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$       в)  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

сульфат аммония

нитрат кальция

б)  $\text{AlCl}_3 + 3\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{AgCl}$ ;      г)  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

нитрат алюминия

хлорид серебра(I)

метахромит натрия

вода

**Задание 5.** Найти массу, объем, число молекул, которые содержатся в 5 моль  $\text{N}_2$ .

Решение:  $M(\text{N}_2) = 28 \text{ г/моль}$ ;  $V = V_m \cdot n = 22,4 \cdot 5 = 112 \text{ л}$ ;  $m = M \cdot n = 28 \cdot 5 = 140 \text{ г}$ ;

$N_{\text{мол}} = N_A \cdot n = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 5 = 3,1 \cdot 10^{24}$  молекул.

**Задание 6.** Рассчитать молярные массы эквивалентов:

а) в соединениях:  $\text{CrO}_3$ :  $M_{\text{экр}}(\text{CrO}_3) = 52 \cdot 1/6 + 16 \cdot 1/2 = 16,7 \text{ г/моль}$ ;

$\text{Mn}(\text{OH})_4$ :  $M_{\text{экр}}(1/4\text{Mn}(\text{OH})_4) = 123 \cdot 1/4 = 30,7 \text{ г/моль}$ ;

$\text{HNO}_2$ :  $M_{\text{экр}}(\text{HNO}_2) = 1 \cdot 47 = 47 \text{ г/моль}$ ;

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ :  $M_{\text{экр}}(1/6\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 310 \cdot 1/6 = 51,7 \text{ г/моль}$ .

б) по реакции:  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$M_{\text{экр}}(1/2\text{N}_2\text{O}_5) = 108 \cdot 1/2 = 54 \text{ г/моль}$

**Задание 7.** Получить и назвать соли, которые образуются при взаимодействии  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{HNO}_2$ .

Ответ:  $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{FeOHNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;

$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

гидроксонитрит железа(II)

нитрат железа (II).

**Задание 8.** Задача. Неизвестный металл растворили в избытке соляной кислоты, в результате чего образовалась соль массой 27,2г и выделился газ, объем которого при температуре 19°C и давлении 104 кПа составил 4,65л. Определить металл и вычислить значение его массы.

Решение. С соляной кислотой с выделением газа  $H_2$  реагируют металлы, которые в электрохимическом ряду напряжений находятся до водорода. Найдём объём выделившегося газа при нормальных условиях по формуле объединенного газового закона Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0}$$

где  $P_0$ ,  $V_0$ ,  $T_0$  - давление, объём газа и температура при нормальных условиях ( $P_0 = 101,3$  кПа,  $T_0 = 273$ К).

$$104 \cdot 4,65 / (273 + 19) = 101,3 \cdot V_0 / 273; \quad V_0 = 4,46 \text{ л.}$$

По закону эквивалентов: отношения масс веществ вступивших в реакцию прямо пропорционально отношению молярных масс (или объёмов) их эквивалентов:  $m_1/m_2 = M_{\text{экв1}}/M_{\text{экв2}}$ .

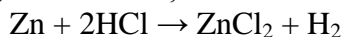
Эквивалентный объём водорода равен 11,2 л/моль. Молярная масса эквивалента хлорида металла равна  $35,5 + M_{\text{экв Me}}$

$$27,2/4,46 = (35,5 + M_{\text{экв Me}}) / 11,2; \quad M_{\text{экв Me}} = 32,5 \text{ г/моль}$$

Найдём молярную массу металла.

Если валентность металла равна 1, то  $M = 1 \cdot 32,5 = 32,5$  г/моль такого металла нет.

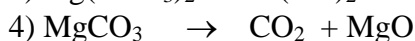
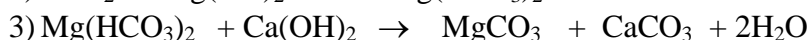
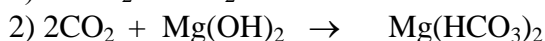
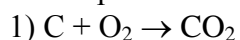
Если валентность металла равна 2, то  $M = 2 \cdot 32,5 = 65$  г/моль это цинк.



Найдём массу растворённого металла  $4,46 \cdot 65 / 22,4 = 12,94$ г.

Ответ: металл цинк,  $M(Zn) = 65$ г/моль.

**Задание 9.** Осуществить превращения: углерод  $\rightarrow$  оксид углерода(IV)  $\rightarrow$  гидрокарбонат магния  $\rightarrow$  карбонат магния  $\rightarrow$  оксид углерода(IV)  $\rightarrow$  оксид углерода(II)



### Вариант 1

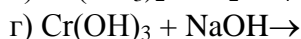
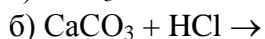
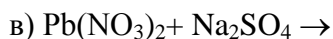
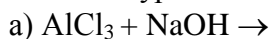
1. Закон кратных отношений.

2. Химические свойства основных оксидов.

3. Написать диссоциацию следующих соединений:

а) гидроксида бария, б) азотной кислоты, в) карбоната натрия, г) гидроксохлорида кальция.

4. Закончить уравнения реакций и назвать соединения:



5. Рассчитать количество моль, объём, число молекул, которое содержится в 10 г  $H_2$ .

6. Рассчитать молярные массы эквивалентов:

а) в соединениях:  $Al(NO_3)_3$ ,  $NO_2$ ,  $H_4P_2O_7$ ,  $Ba(OH)_2$  б) по реакции:  $SO_3 + NaOH \rightarrow NaHSO_4$ .

7. Получить и назвать все соли, которые образуются при взаимодействии  $Fe(OH)_2$  и  $H_3PO_4$ .

8. Рассчитать молярную массу эквивалента неметалла и определить неметалл, его массовая доля в оксиде равна 50%.

9. Осуществить превращения: цинк  $\rightarrow$  цинкат натрия  $\rightarrow$  гидроксид цинка  $\rightarrow$  хлорид цинка.

### Вариант 2

1. Закон Авогадро

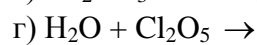
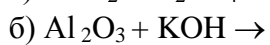
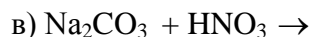
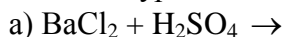
2. Химические свойства кислотных оксидов.

3. Написать диссоциацию следующих соединений: а) гидроксида аммония, б) серной кислоты,

в) нитрата бария, г) гидроксобромида железа(II),

д) дигидрофосфата натрия.

4. Закончить уравнения и назвать соединения:



5. Рассчитать число молекул, массу и объем в 2 моль  $\text{O}_2$ .

6. Рассчитать молярные массы эквивалента:

а) в соединениях:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , б) по реакции:  $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

7. Получить и назвать все соли, которые образуются при взаимодействии  $\text{KOH}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

8. Определить формулу вещества и его молярную массу, в котором содержится 16,09% натрия, 4,19% углерода, 6,99% водорода и 72,73% кислорода.

9. Осуществить превращения: оксид свинца (II)  $\rightarrow$  плюмбит натрия  $\rightarrow$  нитрат свинца (II)  $\rightarrow$  гидроксид свинца (II).

### Вариант 3

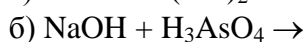
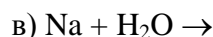
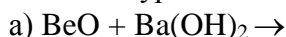
1. Закон сохранения массы и энергии.

2. Химические свойства амфотерных оксидов.

3. Написать диссоциацию следующих соединений:

а) сульфата алюминия, б) ортофосфорной кислоты, в) гидроксида натрия, г) гидросульфида калия, д) гидроксохлорида магния.

4. Закончить уравнения реакций и назвать соединения:



5. Рассчитать массу, число моль и объем, если имеется  $3,01 \cdot 10^{23}$  молекул  $\text{N}_2$ .

6. Рассчитать молярные массы эквивалентов:

а) в соединениях:  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  б) по реакции:  $\text{BaO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{BaSO}_4$ .

7. Получить и назвать все соли, которые образуются при взаимодействии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

8. Определить формулу вещества и его молярную массу, в котором содержится 16,09% натрия, 4,19% углерода, 6,99% водорода и 72,73% кислорода.

9. Осуществить превращения: оксид алюминия  $\rightarrow$  метаалюминат натрия  $\rightarrow$  нитрат алюминия  $\rightarrow$  гидроксид алюминия.

### Лабораторная работа

#### “Основные классы неорганических веществ”

**Оборудование и реактивы:** пробирки, пипетки, микрошпатели, фарфоровые чашки, аппарат Киппа, гранулы цинка, стружки магния, железа, меди,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ; дистиллированная вода, индикаторы, соляная кислота, растворы серной кислоты, азотной кислоты, сульфата меди (II), сульфата кадмия, сульфата никеля (II), нитрата свинца (II), карбоната натрия, гидроксида натрия, хлорида бария, силиката натрия, хлорида натрия, хлорида железа (III), концентрированный раствор нитрата калия, оксиды цинка, меди(II).

**Ход работы.** Выполнение опытов по получению и изучению свойств неорганических соединений.

**Опыт 1. Получение и свойства водорода.** Химический элемент водород входит в состав кислот, оснований, кислых и основных солей и наиболее распространенного на Земле вещества – воды. Простое вещество водород применяется как восстановитель при получении металлов и во многих органических синтезах. В недалеком будущем водород будет использоваться как горючее вместо бензина, керосина, мазута, газа и угля, так как при его горении не образуется вредных примесей. Водород в промышленности получают конверсией метана, электролизом воды, а в лабораториях – из кислот при их взаимодействии с металлами.

В пробирку поместить 2–3 гранулы цинка и прилить соляной кислоты до 1/3 объема пробирки. Выделяющийся водород в течение 3–4 мин собирать в перевернутую вверх дном более ши-



рокую пробирку. Не переворачивая пробирку, поднести к ней горящую спичку. Водород загорается с легким звуком «па».

В отчете написать уравнение реакции цинка с соляной кислотой, указать окислитель и восстановитель, составить электронные схемы окисления и восстановления. Объяснить, почему выделяющийся водород необходимо собирать, держа пробирку отверстием вниз. Указать, какие металлы, кроме цинка, можно использовать для получения водорода из соляной кислоты.

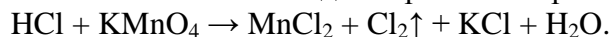
**Опыт 2. Получение и свойства кислорода.** Кислород – самый распространенный на Земле химический элемент: около половины (47 % по массе) вещества земной коры приходится на кислород. Без простого вещества кислорода невозможна жизнь, так как он поддерживает дыхание человека и животных. С его помощью сжигают топливо, получая тепло и электроэнергию. Химический элемент кислород содержится в воздухе и в химических соединениях – воде, оксидах, гидроксидах, солях, органических веществах. Для промышленных целей простое вещество кислород получают ректификацией жидкого воздуха, а в лабораториях – из веществ, которые при нагревании разлагаются с его выделением ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

В сухую пробирку поместить два микрошпателя хлората калия  $\text{KClO}_3$  (бертолетова соль), опустить в нее тлеющую лучинку. Пробирку нагреть на спиртовке. Через некоторое время от начала нагревания тлеющая лучинка вспыхивает. Повторить опыт со смесью бертолетовой соли и оксида марганца (IV), смешанных в соотношении приблизительно 4:1 по объему порошков.

В отчете записать уравнение разложения  $\text{KClO}_3$  и объяснить, почему вспыхивает тлеющая лучинка. Объяснить, почему во втором опыте время от начала нагревания пробирки до вспыхивания лучинки меньше, чем в первом. Какую роль во втором опыте играет оксид марганца (IV)?

**Опыт 3. Получение и свойства хлора.** Самая мрачная страница в истории хлора – применение его в первой мировой войне в качестве боевого отравляющего вещества. Это произошло на одном из западных участков фронта, где англо-французские войска вели сражение с германской армией. Утром 22 апреля 1915 года германское командование провело первую в истории войн газовую атаку, выпустив около 180 т хлора. Облако тяжелого ядовитого желто-зеленого газа поразило более 15 тыс. человек, причем около 5 тыс. – насмерть. Это напоминает о том, как опасен хлор, поэтому все опыты с ним необходимо проводить только в вытяжном шкафу. Хлор применяется для отбеливания бумаги и тканей, для получения соляной кислоты и хлорорганических соединений, среди которых наиболее известен поливинилхлорид (ПВХ), используемый для изоляции электрических проводов и изготовления деталей радиоаппаратуры.

*Получение хлора.* В сухую пробирку внести два микрошпателя перманганата калия и 20 капель концентрированной соляной кислоты. Наблюдать протекание реакции:



В уравнении реакции указать окислитель и восстановитель, написать электронные схемы окисления и восстановления, определить и расставить стехиометрические коэффициенты.

*Отбеливающие свойства хлора.* Три пробирки заполнить на 1/3 объема хлорной водой. В одну поместить лоскутки цветной материи, в другую – окрашенную бумагу, в третью прилить любой органический краситель. Через некоторое время все, что было окрашено, обесцвечивается. Отбеливающие свойства хлора объясняются протеканием двух последовательных реакций:

- 1)  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$  (хлорноватистая кислота);
- 2)  $\text{HClO} = \text{HCl} + \text{O}$  (атомарный кислород).

Атомарный кислород – сильнейший окислитель. Он окисляет органические красители и тем самым отбеливает материалы. Этими же реакциями объясняется применение хлора для дезинфекции помещений и для обеззараживания водопроводной воды. В отчете следует показать, у каких элементов изменяется степень окисления в реакциях 1 и 2. К каким типам относятся эти окислительно-восстановительные реакции?

**Опыт 4. Получение металлов.** Каждый металл вытесняет из растворов солей все другие металлы, расположенные в электрохимическом ряду активности металлов (ряд напряжений металлов) правее его. Это свойство используется для получения многих металлов.

Приготовить три пробирки. В первую пробирку внести 20 капель раствора сульфата меди (II), во вторую – столько же раствора сульфата кадмия, в третью – нитрата свинца (II). В каждую

пробирку опустить по одной грануле цинка. Наблюдать протекание реакций с выделением меди, кадмия и свинца на поверхности цинка. В отчете записать уравнения реакций, указать в каждой окислитель и восстановитель, составить электронные схемы окисления и восстановления.

**Опыт 5. Получение и свойства оксидов.** 1. *Получение оксида магния.* Серебристо-белый легкий металл магний при 500 °С вспыхивает и быстро сгорает ослепительно ярким пламенем. Горение сопровождается излучением света и выделением большого количества тепла. На сильном выделении света при горении магния основано его применение для изготовления осветительных ракет. Образующийся оксид MgO (жженая магнезия) применяется в медицине как средство от изжоги, как сорбент и катализатор, он входит в состав огнеупорных изделий.

Взять щипцами небольшой кусочек стружки магния и поджечь его пламенем спиртовки. Горящий магний держать над фарфоровой чашкой. В чашку с образовавшимся оксидом магния добавить несколько миллилитров воды, размешать стеклянной палочкой и определить среду раствора индикатором – фенолфталеином или универсальной индикаторной бумагой.

В отчете описать опыт, составить уравнения реакций горения магния и взаимодействия оксида магния с водой, объяснить среду раствора и сделать вывод о химической природе оксида магния.

2. *Получение оксида хрома (III) разложением соли.* Темно-зеленый оксид хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получают разложением гидроксида хрома (III) или хромосодержащих солей. Он применяется в качестве пигмента, катализатора, полирующего материала, вводится в состав стекол для их окрашивания.

В фарфоровую чашку поместить небольшой горкой кристаллический дихромат аммония и ввести в центр горки нагретую стеклянную палочку. Наблюдать разложение соли, которое вначале идет медленно, а затем ускоряется. Схема реакции:  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}\uparrow$ .

Описать опыт и указать, какое природное явление он напоминает в уменьшенном масштабе. Переписать схему реакции, составить к ней электронные схемы окисления и восстановления, определить стехиометрические коэффициенты перед веществами и тип реакции.

3. *Получение CO<sub>2</sub> в аппарате Киппа.* Оксид углерода (IV) – углекислый газ – содержится в небольшом количестве в атмосфере (0,03 %) и в растворенном виде в некоторых минеральных источниках.

В технике его получают прокаливанием известняка по реакции



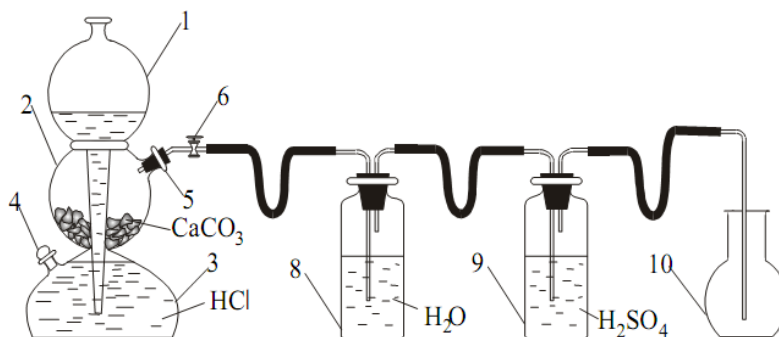
а в лабораториях – разложением мрамора соляной кислотой в аппарате Киппа по уравнению  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$

Главным потребителем углекислого газа является пищевая промышленность: производство сахара, пива, газированной воды. Он применяется также в качестве хладоагента (сухой лед), для тушения пожаров и в качестве нагнетающего газа для перекачки легковоспламеняющихся жидкостей. В химической промышленности диоксид углерода используется при получении кальцинированной соды – карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Для получения углекислого газа в средний шар помещают куски мрамора, а в верхний наливают 10%-ную соляную кислоту, которая при открывании крана поступает через резервуар в средний шар и соприкасается с мрамором (рис. 22). Если кран аппарата закрыть, то под давлением образующегося газа кислота вытесняется из среднего шара через нижний в верхний, и реакция прекращается. Получаемый в аппарате Киппа газ пропускали через воду в пробирке в течение 2 минут. В течение примерно трех минут большую пробирку наполнять углекислым газом из аппарата Киппа, затем внести в нее 10–15 капель раствора NaOH, тотчас закрыть пробирку смоченным водой большим пальцем и встряхнуть, после чего пробирка свободно повиснет на пальце. Углекислый газ взаимодействует со щелочью, в результате чего в пробирке образуется вакуум и внешнее давление прочно прижимает ее к пальцу.

Углекислый газ тяжелее воздуха, поэтому его можно «переливать», как воду. В течение примерно трех минут заполнять углекислым газом химический стакан емкостью 100 см<sup>3</sup>. Затем «перелить» газ во второй стакан и опустить в него горящую лучинку. Пламя гаснет, так как углекислый газ не поддерживает горения. В отчете нарисовать аппарат Киппа (рис. 1) и описать

принцип его действия. Написать уравнение реакции получения углекислого газа и его взаимодействия с NaOH. Сделать вывод о химической природе этого оксида.



**Рис. 1. Схема лабораторной установки для получения углекислого газа в аппарате Кипа:**  
1) шарообразная воронка; 2, 3) соединенные между собой резервуары;  
4, 5) тубусы; 6) кран; 7) соединительные трубки, 8) промывная склянка;  
9) склянка Дрекселя для осушки газа; 10) приемник углекислого газа

4. *Изучение свойств оксида цинка.* Оксид цинка имеется в каждом помещении, где окна и двери окрашены белой краской. Эта краска (цинковые белила) является самой распространенной из всех белил. Оксид цинка применяется также при изготовлении белой резины, в косметике и в медицине. В две пробирки поместить по одному микрошпателю порошкообразного оксида цинка. В первую пробирку добавить 15–20 капель 1М серной кислоты, а в другую – столько же 30%-ного раствора гидроксида натрия. Для ускорения реакций подогреть пробирки на спиртовке. Записать уравнения реакций и сделать вывод о химической природе оксида цинка.

**Опыт 6. Получение и исследование свойств щелочей.** Гидроксиды – основания – подразделяются на растворимые и нерастворимые. Растворимые основания – это гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Они называются щелочами. Самое распространенное среди щелочей вещество – гидроксид натрия (едкий натр). По масштабам производства и применения он занимает среди неорганических веществ третье место после серной кислоты и карбоната натрия. В промышленности его получают электролизом раствора хлорида натрия, а в лабораторных условиях – взаимодействием натрия с водой. Эта реакция протекает бурно с разбрызгиванием получаемой щелочи, поэтому при проведении опыта необходимо соблюдать осторожность.

1. *Получение гидроксида натрия.* В фарфоровую чашку или кристаллизатор налить до половины дистиллированной воды. Из банки, в которой находится натрий под слоем керосина, пинцетом извлечь его, осушить фильтровальной бумагой от керосина, отрезать ножом кусочек (не более половины горошины) и опустить в воду. После окончания реакции определить с помощью индикатора среду полученного раствора.

В отчете описать опыт и объяснить наблюдаемые эффекты (шипение, «бегание» кусочка по поверхности, разбрызгивание и т. д.). Написать уравнение реакции получения NaOH. Объяснить, почему щелочные металлы хранят под слоем керосина. Составить список всех щелочей (их должно быть десять).

2. *Взаимодействие щелочи с кислотой.* В результате реакций щелочей с кислотами среда раствора становится нейтральной, поэтому эти реакции называются реакциями нейтрализации. Независимо от состава взаимодействующих щелочей и кислот все реакции нейтрализации выражаются одним и тем же ионным уравнением:  $\text{H} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ . Реакции нейтрализации фиксируются по изменению окраски индикаторов. Заполнить пробирку десятью каплями раствора гидроксида натрия и добавить одну каплю индикатора фенолфталеина. Затем прибавлять по каплям соляную кислоту до изменения окраски раствора. Опыт повторить несколько раз, заменив фенолфталеин сначала на метилоранж, а затем на другие имеющиеся индикаторы. В отчете

написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде, начертить и заполнить таблицу окраски индикаторов в различных средах.

Название индикатора	Цвет индикатора в различных средах		
	кислой	нейтральной	щелочной

**Опыт 7. Получение и исследование свойств малорастворимых оснований.** Большинство металлов, кроме щелочных и щелочно-земельных, образует малорастворимые в воде основания. Они применяются как сорбенты, катализаторы, красители и как исходные вещества при получении солей, оксидов и других соединений. Из имеющихся реактивов получить малорастворимые основания: гидроксид меди (II), гидроксид никеля (II) и гидроксид железа (III). Написать уравнения реакций, указать цвет осадков.

Пробирку с гидроксидом меди (II) подогреть на спиртовке до изменения цвета осадка (потемнения). Написать уравнение реакции разложения  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  при нагревании. Из остальных трех пробирок осторожно слить жидкость и к оставшимся осадкам добавлять по каплям соляную кислоту, наблюдать исчезновение осадков. Написать уравнения протекающих реакций.

**Опыт 8. Получение и исследование свойств амфотерных оснований.** Амфотерность – интересное явление, характерное для многих гидроксидов. Оно означает их способность проявлять свойства как оснований, так и кислот. Амфотерность проявляется тем сильнее, чем меньше радиус металла и выше его степень окисления (валентность). Поэтому среди гидроксидов одновалентных металлов амфотерные отсутствуют, среди двухвалентных их только пять ( $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ge}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ), среди трехвалентных – большинство ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  и др.), а гидроксиды четырехвалентных металлов все являются амфотерными. Гидроксиды металлов в более высоких степенях окисления уже являются кислотами ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HVO}_3$ ).

Получить в пробирке гидроксид цинка, добавляя к раствору его соли раствор разбавленного гидроксида натрия (осторожно, по каплям). Половину полученного осадка перенести в другую пробирку. На оставшийся в первой пробирке осадок подействовать соляной кислотой, на содержимое второй пробирки – раствором  $\text{NaOH}$ . В отчете описать опыт и наблюдения. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций: а) получения гидроксида цинка; б) его взаимодействия с  $\text{HCl}$ ; в) его взаимодействия с раствором  $\text{NaOH}$ . Написать схемы электролитической диссоциации  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  по типу основания и кислоты. Провести и описать такой же опыт по получению и исследованию свойств гидроксида алюминия.

**Опыт 9. Получение и исследование свойств кислот.** 1. *Получение соляной кислоты из ее соли.* Промышленный способ получения хлороводорода – синтез из хлора и водорода. Эта реакция является классическим примером цепной реакции, на свету она может принимать взрывной характер, поэтому в учебных лабораториях ее не проводят. В отдельных случаях применяется старый способ получения соляной кислоты – взаимодействием твердого хлорида натрия с концентрированной серной кислотой. В сухую пробирку поместить один микрошпатель хлорида натрия и несколько (8–10) капель концентрированной серной кислоты (опыт проводить в вытяжном шкафу!). Наблюдать выделение бесцветного газа. Поднести к пробирке смоченную дистиллированной водой синюю лакмусовую бумагу и наблюдать изменение ее окраски. В отчете описать опыт и наблюдения, записать уравнение реакции, объяснить изменение окраски индикатора.

2. *Взаимодействие соляной кислоты с металлами.* В четыре пробирки налить по 10 капель разбавленной соляной кислоты. В первую опустить кусочек магния, во вторую – железа, в третью – цинка, в четвертую – меди. В отчете записать уравнения протекающих реакций. Объяснить, почему в четвертой пробирке реакция не идет.

3. *Взаимодействие азотной кислоты с оксидами.* В две пробирки поместить по одному микрошпателью оксидов цинка и меди (II). В каждую пробирку внести по 10 капель азотной кислоты, наблюдать протекание реакций. В отчете записать уравнения реакций.

4. *Взаимодействие серной кислоты с солями.* В три пробирки поместить по 10 капель растворов хлорида бария, нитрата свинца (II) и карбоната натрия. В каждую пробирку добавить по 5–6

капель серной кислоты. Наблюдать образование осадков в первых двух пробирках и выделение газа в третьей. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. В общем выводе к опыту 10 сформулировать отношение кислот к металлам, оксидам, основаниям и солям.

**Опыт 10. Получение солей и их свойства.** 1. *Получение солей свинца(II) и серебра(I).* К пяти каплям раствора  $Pb(NO_3)_2$  прибавить 5 капель раствора любого хлорида, например  $KCl$ . Наблюдать выпадение осадка  $PbCl_2$ . Самостоятельно подобрать реактивы и получить сульфат свинца  $PbSO_4$  и йодид свинца  $PbI_2$ . Описать опыты, записать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Подобрать необходимые реактивы и получить галогениды серебра(I): хлорид, бромид и йодид. Обратит внимание на различную окраску полученных солей (что используется в качественном анализе). Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

2. *Взаимодействие солей со щелочами.* В трех пробирках провести реакции растворов солей никеля ( $NiSO_4$ ), железа ( $FeCl_3$ ) и меди ( $CuSO_4$ ) с гидроксидом натрия ( $NaOH$ ). Описать опыт, записать уравнения реакций.

3. *Взаимодействие солей с солями.* В трех пробирках смешать растворы солей: в первой  $BaCl_2$  и  $Na_2CO_3$ , во второй  $Pb(NO_3)_2$  и  $CuSO_4$ , в третьей  $KNO_3$  и  $NaCl$ . Написать уравнения реакций в первой и второй пробирках. Объяснить, почему в третьей пробирке реакция не идет.

4. *Взаимодействие солей с кислотами.* Соли взаимодействуют с кислотами в том случае, если образующаяся новая соль или кислота выпадает в осадок. Реакции солей с кислотами с образованием новых нерастворимых солей были проведены в опыте 9. В опыте по изучению взаимодействия солей с кислотами следует получить одну из немногих малорастворимых кислот. Для этого налить в пробирку 4–6 капель раствора силиката натрия и добавить по каплям разбавленную соляную кислоту. Наблюдать образование гелеобразного осадка кремниевой кислоты. В отчете описать внешние признаки геля кремниевой кислоты, написать уравнение реакции.

5. *Окислительные свойства солей* (опыт «огонь – художник»). Нитраты щелочных металлов при нагревании выделяют кислород, поэтому используются как окислители в составе спичек, зажигательных смесей, пороха, ракетного горючего. Концентрированным раствором  $KNO_3$  сделать рисунок на фильтровальной бумаге в виде спирали (линия должна быть непрерывной, без пересечений). Конец линии отметить карандашом. Подождать высыхания и исчезновения рисунка, после чего прикоснуться тлеющей спичкой к метке. Огонь продвигается по рисунку, «проявляя» его. Описать и объяснить опыт. В общем выводе перечислить способы получения солей и их важнейшие химические свойства.

### Лабораторная работа “Установление формулы кристаллогидрата”

**Оборудование и реактивы:** весы, фарфоровый тигель, песочная баня, порошок медного купороса, эксикатор.

Кристаллогидраты при нагревании теряют кристаллизационную воду, переходя в безводные соли. Пользуясь этим, можно определить содержание воды в кристаллогидрате, а затем, зная формулу безводной соли, рассчитать число молекул воды в кристаллогидрате.

**Ход работы.** 1. Взвесить пустой фарфоровый тигель с точностью до 0,01 г. Во взвешенный тигель насыпать медного купороса массой 0,5–1 г. Тигель с кристаллогидратом снова взвесить.

2. Поместить тигель в нагретую песочную баню на 20–30 мин.

3. Перенести щипцами тигель в эксикатор и охладить.

4. Взвесить охлажденный тигель.

5. Повторить прогревание тигля, снова охладить его в эксикаторе и взвесить. Если масса изменилась не более чем на 0,01 г, прогревание прекратить. По результатам последнего взвешивания заполнить таблицу результатов опыта:

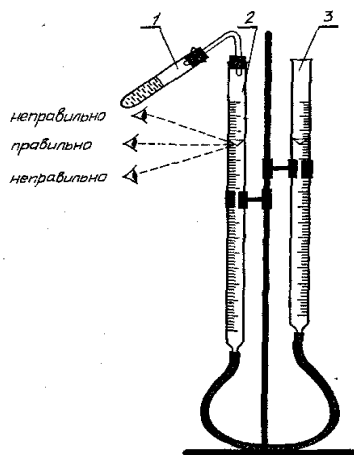
Масса пустого тигля, г	Масса тигля с кристаллогидратом, г	Масса кристаллогидрата, г	Масса тигля с веществом после прокаливании, г	Масса безводной соли, г	Масса воды, г

6. Вычислить количество воды, приходящееся на один моль  $\text{CuSO}_4$ , и записать формулу медного купороса, определенную опытным путем.
7. Определить относительную погрешность опыта, исходя из того что реальная формула медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .
8. Сделать вывод о проделанной работе.

**Лабораторная работа**  
**“Определение молярной массы эквивалента металла**  
**методом вытеснения водорода из кислоты”**

Этот метод применяется для определения молярных масс эквивалентов тех металлов, которые способны вытеснить водород из разбавленных кислот и щелочей.

Приборы и реактивы: прибор для определения молярной массы эквивалента металла, термометр, барометр, мерный цилиндр на 25 мл, навеска металла, соляная кислота (10%-ный раствор).



**Рис. 1. Прибор для определения молярной массы эквивалента металла**

Прибор для определения молярной массы эквивалента металла методом вытеснения водорода из кислоты состоит из пробирки 1 и двух бюреток 2 и 3, заполненных наполовину водой и соединенных внизу резиновой трубкой (рис.1.).

Перед началом работы необходимо испытать прибор на герметичность. Для этого, плотно закрыв пробирку 1 и бюретку 2, необходимо опустить бюретку 3 так, чтобы уровень жидкости в ней был ниже, чем в бюретке 2, и закрепить бюретку 3. Если в течение 1-2 мин уровень воды в бюретках будет неподвижен, то прибор герметичен, можно приступать к работе.

В пробирку 1 налить 5-6 мл 10%-ного раствора соляной кислоты и внести в нее навеску металла, завернутую в бумагу. Навеска металла не должна касаться кислоты. Установить бюретку так, чтобы положения нижнего мениска воды в бюретках были на одном уровне (глаз должен находиться на одной прямой с мениском). Записать положения мениска в бюретке 2. Затем наклонить пробирку 1, чтобы металл упал на дно. Наблюдать выделение водорода и вытеснение воды из бюретки 2 в бюретку 3. По окончании реакции следует подождать 5-8 мин, пока газ примет комнатную температуру. После этого привести воду в бюретках к одному уровню, т. е. создать в бюретке 2 давление, равное атмосферному. По положению нижнего мениска воды в бюретке 2 определить и записать объем выделившегося водорода, который равен разности двух отсчетов до и после реакции металла с кислотой. Записать условие опыта: температуру и барометрическое давление.

**Запись экспериментальных данных и расчет:**

Масса металла (г)  $m_{\text{мет}}$ .

Объем выделившегося водорода (мл)  $V$ .

Температура ( $^{\circ}\text{C}$ ) опыта  $t$  Абсолютная температура ( $^{\circ}\text{K}$ ) опыта  $T=273^{\circ}+t$

Атмосферное давление (мм рт. ст.)  $p$

Давление насыщ. водяного пара при температуре опыта ( мм рт. ст.)  $h$

Парциальное давление водорода (мм рт. ст.)  $p_1 = p - h$

Расчет молярной массы эквивалента металла.

Первый способ. Применив уравнение состояния идеального газа Клайперона-Менделеева  $p_1 V = m_{H_2} / M_{(H_2)} RT$ , вычислим массу водорода  $H_2$  в измеренном объеме:

$$m_{H_2} = p_1 \cdot V \cdot M_{(H_2)} / R \cdot T ;$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{К}$ ;

$8,31 \text{ Дж} / \text{моль} \cdot \text{К}$  или  $62360 \text{ мм рт. ст} / \text{град. моль}$ ;

$M_{(H_2)}$  – молярная масса водорода.

На основании закона эквивалентов вычислить эквивалентную массу металла:

$$m_{H_2} / m_{\text{мет}} = M_{\text{экв}(H_2)} / M_{\text{экв}(\text{мет})} \cdot$$

Второй способ. Привести по уравнению объединенного закона (Клайперона)  $p \cdot V / T = p_0 \cdot V_0 / T_0$  объем выделившегося водорода к нормальным условиям: где  $p_0$  – нормальное атмосферное давление ( $760 \text{ мм рт. ст.}$ );  $T_0$  – нормальная абсолютная температура ( $273 \text{ К}^\circ$ ). По закону эквивалентов  $V_{H_2} / m_{\text{мет}} = V_{\text{экв}(H_2)} / M_{\text{экв}(\text{мет})}$  вычислить молярную массу эквивалента металла.  $V_{\text{экв}(H_2)} = 11\,200 \text{ мл}$ .

Зарисовать схему прибора. Рассчитать абсолютную и относительную ошибки опыта:

абс. ошибка =  $M_{\text{экв}(\text{мет})} \cdot \text{теор.} - M_{\text{экв}(\text{мет})} \cdot \text{экспер.}$

отн. ошибка =  $(M_{\text{экв}(\text{мет})} \cdot \text{теор.} - M_{\text{экв}(\text{мет})} \cdot \text{экспер.}) \cdot 100\% / M_{\text{экв}(\text{мет})} \cdot \text{теор.}$

#### Давление насыщенного водяного пара в равновесии с водой

Температура, °С	Давление пара, мм. рт. ст.	Температура, °С	Давление пара, мм. рт. ст.
0	4,58	22	19,83
5	6,54	23	21,09
10	9,21	24	22,38
15	12,79	25	23,76
16	13,63	30	31,82
17	14,53	40	55,32
18	15,48	50	92,51
19	16,48	60	149,38
20	17,54	70	233,70
21	18,65		

#### Контрольные вопросы и упражнения

1. Что называется химическим эквивалентом? Является ли химический эквивалент постоянной величиной?
2. Мышьяк образует два оксида, из которых один содержит  $5,2\%$  As, а другой —  $75,7\%$  As. Определить молярные массы эквивалентов.
3. Молярная масса эквивалента металла в 2 раза больше, чем молярная масса эквивалента кислорода. Во сколько раз масса оксида больше массы металла?
4. Для растворения  $15,8 \text{ г}$  металла потребовалось  $14,7 \text{ г}$  серной кислоты. Определить молярную массу эквивалента металла и объем выделившегося водорода (н. у.).
5. Определить молярные массы эквивалентов оксидов азота ( $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_5$ ).
6. Определить молярную массу эквивалента  $H_2SO_4$  в реакциях образования с раствором  $NaOH$ : а) гидросульфата натрия, б) сульфата натрия.
7. Определить молярные массы эквивалентов кислот и оснований в следующих реакциях:
  - а)  $2HCl + Bi(OH)_3 = Bi(OH)Cl_2 + 2H_2O$ ;
  - б)  $H_2SO_4 + KOH = KHSO_4 + H_2O$ ;
  - в)  $3H_2SeO_4 + 2Al(OH)_3 = Al_2(SeO_4)_3 + 6H_2O$ ;
  - г)  $2H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2H_2O$ .

## ЛЕКЦИЯ № 2 “Строение атомов”

### План:

1. Основные понятия.
2. Квантовые числа
3. Правила заполнения атомных орбиталей и подуровней

### 1. Основные понятия.

Строение вещества – учение о том, какие силы определяют его состав и структуру. В случае химии состав и структура определяются на уровне атомов и молекул, а действующие между ними силы определяются взаимодействием заряженных элементарных частиц – электронов и протонов. При изучении строения вещества принята естественная последовательность: сначала изучают строение атомов, а затем – строение состоящих из них молекул и немолекулярных веществ, то есть химическую связь между атомами.

До конца XIX века полагали, что атом – неделимая и неизменяющаяся частица. Открытие радиоактивности урана и некоторых других элементов (А. Беккерель, 1896 г.) и объяснение её расщеплением ядер атомов (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1903 г.), а также открытие электрона, как составной части атома (Дж. Стоней, 1881 г; Дж. Томсон, 1897 г.), доказали сложное строение атома.

Было экспериментально доказано (Э. Резерфорд, 1911 г.), что атом состоит из положительно заряженного тяжелого ядра, имеющего размеры порядка  $10^{-6}$  нм и легкой оболочки из отрицательно заряженных электронов, имеющей размеры порядка  $10^{-1}$  нм (т.е. в 100000 раз больше, чем ядро); масса ядра примерно в 2000 раз больше массы электронов, а заряды ядра и электронной оболочки равны между собой. Ядро атома, в свою очередь, состоит из положительно заряженных частиц – протонов (p) и незаряженных частиц – нейтронов (n), имеющих примерно одинаковые массы (табл. 2.1). При этом абсолютные величины зарядов частиц принято выражать в единицах заряда электрона –  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 1 \text{ ед. заряда}$ .

**Т а б л и ц а 2.1 – Свойства элементарных частиц**

Частица (символ)	Местоположение в атоме	Относительный заряд	Относительная масса (а.е.м.)
Протон (p)	в ядре	+1	1,00728
Нейтрон (n)	в ядре	0	1,00867
Электрон (e)	в оболочке	-1	0,00055

Природа элемента, его основные химические свойства определяются числом протонов в ядре, равным его заряду  $Z$ . Атомы, имеющие одинаковый заряд ядра (или число протонов в ядре), относятся к одному и тому же элементу. Атомы одного и того же элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но различное число нейтронов в ядре (N), называются изотопами. Например, изотопами элемента кальция являются  $^{40}_{20}\text{Ca}$  (20p + 20n),  $^{42}_{20}\text{Ca}$  (20p+22n) и  $^{43}_{20}\text{Ca}$  (20p+23 n).

Обратите внимание: состав ядра изотопа указывается цифрами перед символом элемента. При этом верхний индекс обозначает общее число протонов и нейтронов (нуклонов). Сумму протонов (Z) и нейтронов (N), содержащихся в ядре атома, называют массовым числом (A). Нижний индекс обозначает число протонов (Z), а разность между ними равна числу нейтронов  $N = A - Z$ . Сумма масс протонов и нейтронов атомного ядра всегда несколько больше, чем масса ядра. Например, масса ядра изотопа  $^4_2\text{He}$ , содержащего два протона и два нейтрона, составляет 4,001506 а.е.м., а сумма масс этих четырех нуклонов равна 4,031882. Разница (дефект массы) составляет 0,030376 а.е.м. Дефект массы определяет устойчивость атомных ядер и энергию связи нуклонов в ядре. Он соответствует энергии, которая выделяется при образовании ядра из протонов и нейтронов и может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна:  $E = mc^2$ .

В настоящее время для всех элементов известны изотопы: всего около 300 устойчивых и более 1400 неустойчивых (радиоактивных). Определяют их по массам (масс-спектрометрия), а радиоактивные – по спектрам излучения. Исследования, проведенные в конце XIX века и начале XX, показали неприменимость законов классической физики для описания поведения микро-



объектов. На основе этих исследований была создана новая наука – квантовая ( волновая) механика, в основе которой лежат представления о квантовании энергии и двойственной ( корпускулярно-волновой) природе микрочастиц.

Химические свойства атомов определяются их электронными оболочками, поэтому химикам необходимо знать строение этих оболочек; это, в свою очередь, означает необходимость описания состояния электронов в атоме. В основе квантовой теории электронного строения атома лежат рассматриваемые ниже экспериментальные данные. Атомный спектр является важнейшей характеристикой атома и отражает его внутреннее строение. Планетарная модель Резерфорда противоречила факту устойчивого существования атомов. В результате ускоренного движения электрона расходуется энергия его электростатического взаимодействия с ядром и, согласно расчетам, через  $10^{-8}$  с электрон должен упасть на ядро. Согласно модели Резерфорда, энергия атома должна уменьшаться непрерывно за счет излучения, образующего сплошной спектр. Однако экспериментально установлено, что все атомные спектры имеют линейчатый ( дискретный) характер. Атомные спектры многих элементов имеют очень сложную структуру. Переход из одного состояния в другое происходит скачком. При этом излучается или поглощается электромагнитное излучение определенной частоты и длины волны. Из электрохимических исследований, проведенных в первой половине 19-го столетия, стало очевидно, что атомы могут нести положительный или отрицательный заряд, поскольку они выделяются на катоде или аноде при электролизе. В 1870 году Стони пытался определить величину единичного заряда, связанного с одним одновалентным атомом и названного им электроном. Заряд и масса электрона были определены позже Р. Маллиkenом (1909 г.): заряд  $q_e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл; а масса покоя электрона  $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$  кг.

В опытах по рассеянию  $\alpha$ -частиц ( $He^{2+}$ ) Э. Резерфордом было показано, что почти вся масса атома сосредоточена в очень малом объеме – положительно заряженном ядре. Согласно модели Резерфорда, вокруг ядра на относительно большом расстоянии непрерывно движутся электроны, причем их число таково, что в целом атом электрически нейтрален. Диаметр ядра примерно в  $10^5$  раз меньше атома, а масса одного протона примерно в 2000 раз больше массы электрона.

Для объяснения особенностей спектров излучения нагретых тел немецким ученым М. Планком в 1900 г. была предложена теория, основанная на предположении, что энергия не излучается атомами непрерывно, а испускается отдельными мельчайшими неделимыми порциями – квантами, величина которых зависит от частоты излучаемого света. Энергия кванта ( $E$ ) пропорциональна частоте излучения (колебания)  $\nu$ :  $E = h\nu$ , где  $E$  – энергия кванта (Дж);  $\nu$  – частота,  $s^{-1}$ ;  $\lambda$  – длина волны излучения (см);  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  ( Дж.с) – постоянная Планка ( мера дискретности). Постоянная Планка – одна из фундаментальных постоянных, она входит во все квантово-механические соотношения. Согласно уравнению Планка энергия частицы может меняться на величины, кратные  $h\nu$ . Излучая квант света, атом переходит из одного энергетического состояния в другое. Таким образом, происхождение линейчатых спектров можно объяснить как результат перехода электронов в атоме между дискретными состояниями, обладающими дискретными значениями энергии. Построенная на этих представлениях модель атома водорода по Бору позволила рассчитать его спектр, при этом результаты хорошо совпали с экспериментальными данными. Однако, она оказалась непригодной для объяснения строения сложных атомов, начиная с гелия. Даже для атома водорода она не объясняет тонкую структуру линейчатого спектра этого элемента.

В дальнейшем В. Гейзенберг (Германия) истолковал взаимосвязь волновых и корпускулярных свойств элементарных частиц в виде соотношения неопределенностей. Согласно этому принципу невозможно в данный момент времени точно определить местонахождение частицы и ее импульс  $P = mv$ :

$$\Delta X \cdot \Delta P_x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Современная теория строения атома была впервые предложена австрийским физиком Э. Шредингером (1925–1926), который объединил в едином волновом уравнении описание движения электрона как частицы с его описанием в виде волны. Уравнение Шредингера – фундаментальное уравнение квантовой механики. Оно описывает движение электронов в атоме с учетом их двойственной природы:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + U\psi = E\psi$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка;  $m$  – масса электрона;  $E$  – его полная энергия;  $U$  – потенциальная энергия,  $x, y, z$  – координаты;  $\psi$  – волновая функция электрона – амплитуда его волнового движения в трёхмерном пространстве.

При решении уравнения Шредингера находят энергию электрона и его волновую функцию  $\psi$ . Точное решение уравнения получается для атома водорода или водородоподобных ионов, а для многоэлектронных систем используются различные приближения. Квадрат волновой функции  $\psi^2$  определяет вероятность обнаружения электрона на том или ином расстоянии от ядра атома. (рис.2.1.)



### Характеристики состояния электрона в атоме



### Квантовые числа

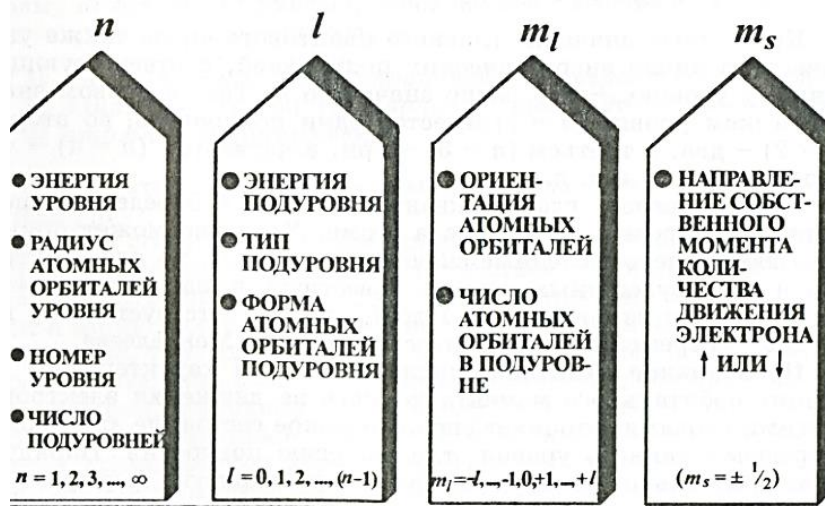


Рис.2.1. Электрон в атоме

Согласно принципу Гейзенберга невозможно одновременно определить положение частицы в пространстве и её импульс. Следовательно, нельзя рассчитать траекторию движения электрона в поле ядра, можно лишь оценить вероятность его нахождения в атоме с помощью волновой функции  $\psi$ , которая заменяет классическое понятие траектории. Волновая функция  $\psi$  характеризует амплитуду волны в зависимости от координат электрона, а её квадрат  $\psi^2$  определяет вероятность нахождения электрона в определенной точке пространства. В связи с новыми представлениями о движении электронов в атомах в квантовой механике появляется новое понятие – атомная орбиталь.

Атомная орбиталь (АО) – область атомного пространства, в которой движется электрон; область наиболее вероятного нахождения электрона. Форму АО определяет траектория движения электрона. Атомная орбиталь характеризуется энергией, формой и направлением в пространстве. Все эти характеристики квантованы (изменяются скачками), они описываются с помощью квантовых чисел.

## 2. Квантовые числа

Состояние электрона в атоме описывают четыре квантовых числа, которые характеризуют энергию электрона, форму электронного облака, его ориентацию в пространстве и его спин. При переходе атома из одного состояния в другое происходит перестройка электронного облака, то есть изменяются значения квантовых чисел, что сопровождается поглощением или испусканием атомом квантов энергии.

**Главное квантовое число ( $n$ )** характеризует энергию электрона на данном энергетическом уровне, используется как номер энергетического уровня. Главное квантовое число имеет значения от 1 до  $\infty$  ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$ ). Иногда энергетические уровни обозначают буквами K, L, M, N..., которые соответствуют численным значениям 1, 2, 3, 4.... Чем меньше  $n$ , тем больше энергия взаимодействия электрона с ядром.

**Орбитальное квантовое число ( $l$ )** определяет форму атомной орбитали, характеризует энергетический подуровень и принимает значения от 0 до  $(n-1)$ , то есть  $n$  значений. Орбитальное квантовое число принято обозначать буквенными символами:

$$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4$$

$$s \quad p \quad d \quad f \quad g$$

Электроны с одинаковым значением  $l$  образуют в атоме энергетический подуровень (рис.2.2.).

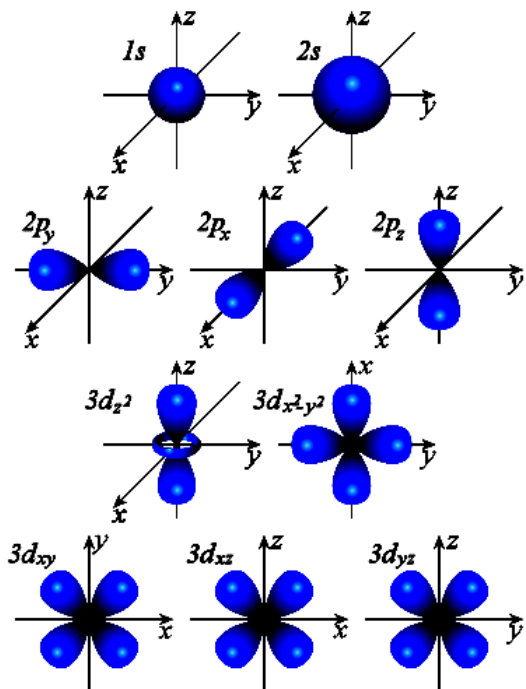


Рис. 2.2. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах

## Т а б л и ц а 2.2 – Обозначение орбитального квантового числа и подуровней

n (энергетический уровень)	l (энергетический подуровень)	Обозначение подуровней
1	0	1s
2	0, 1	2s, 2p
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d
4	0, 1, 2, 3	4s, 4p, 4d, 4f

Каждому значению  $l$  соответствует орбиталь определенной формы. Решение уравнения Шредингера показало, что  $s$ -орбиталь ( $l = 0$ ) имеет форму шара,  $p$ -орбиталь ( $l = 1$ ) – форму гантели и т. д.. Для электронов первого энергетического уровня ( $n = 1$ ) возможна только одна форма орбитали ( $s$ ), для второго ( $n = 2$ ) – две ( $s$  и  $p$ ) и т. д. Таким образом, энергетические уровни состоят из одного или нескольких энергетических подуровней. Для  $n = 1$  возможен только один подуровень с  $l = 0$ , для  $n = 2$  – два с  $l = 0$  и  $l = 1$  и т. д. (табл.2.2.).

Состояние электрона в атоме обозначают цифрами и буквами. Например, электрон, у которого  $n = 1$  и  $l = 0$ , обозначают  $1s$ . Состояние  $4p$  означает, что электрон находится на четвертом энергетическом уровне ( $n = 4$ ); форма орбитали соответствует гантели ( $l = 1$ ) и т.д.

**Магнитное квантовое число ( $m$ )** – характеризует пространственную ориентацию орбитали. Оно зависит от орбитального квантового числа и принимает значения от  $-l$  до нуля и от нуля до  $+l$ . Например, если орбитальное квантовое число равно 0 ( $s$ -орбиталь), то магнитное квантовое число имеет одно значение (0), если орбитальное квантовое число равно 1 ( $p$ -орбиталь), то магнитное квантовое число имеет три значения:  $-1$ , 0 и  $+1$ , а если орбитальное квантовое число равно 2 ( $d$ -орбиталь), то магнитное квантовое число имеет пять значений:  $-2$ ,  $-1$ , 0,  $+1$  и  $+2$  и т.д. Таким образом, для каждого значения  $l$  имеется  $(2l + 1)$  значений  $m$ . Все орбитали одного подуровня  $l$  обладают одинаковой энергией, но по-разному ориентированы относительно друг друга. Такие состояния электронов в квантовой механике называются вырожденными:  $p$ -состояние трехкратно вырождено,  $d$ -состояние – пятикратно и т.д.

Изучение атомных спектров показало, что трех квантовых чисел недостаточно для описания свойств электронов. Дополнительное четвертое квантовое число – **спиновое ( $s$ )** ("spin" – вращение, веретено) – характеризует собственный механический момент движения электрона, которое условно представляют как вращение вокруг собственной оси. Оно может происходить в двух взаимно противоположных направлениях. Поэтому спиновое квантовое число имеет только два значения:  $+1/2$  и  $-1/2$ . Наличие спина у электрона было подтверждено экспериментально. Электроны с разными спинами обозначаются стрелками, направленными вверх и вниз.

### 3.Правила заполнения атомных орбиталей и подуровней

Распределение электронов в многоэлектронных атомах по энергетическим уровням и подуровням подчиняется следующим законам:

**Принцип наименьшей энергии.** Электроны в атоме распределяются по орбиталиям таким образом, что энергия атома оказывается наименьшей.

Каждой атомной орбитали отвечает определенная энергия. Порядок следования АО по энергии определяется **двумя правилами Клечковского**:

**1)** энергия электрона в основном определяется значениями главного ( $n$ ) и орбитального ( $l$ ) квантовых чисел, поэтому сначала электронами заполняются те подуровни, для которых сумма  $(n + l)$  меньше.

Например, можно было бы предположить, что  $3d$ -подуровень по энергии ниже, чем  $4s$ . Однако, согласно правилу Клечковского, энергия  $4s$ -состояния меньше, чем  $3d$ , так как для  $4s$  сумма  $(n + l) = 4 + 0 = 4$ , а для  $3d$  –  $(n + l) = 3 + 2 = 5$ .

**2)** в случае, если сумма  $(n + l)$  для двух подуровней одинакова (например, для  $3d$ - и  $4p$ -подуровней эта сумма равна 5), сначала заполняется электронами уровень с меньшим  $n$ . Поэтому формирование энергетических уровней атомов элементов четвертого периода происходит в такой последовательности:  $4s - 3d - 4p$ .

Например:  ${}_{21}\text{Sc } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ .

Таким образом, с учетом правил Клечковского энергия атомных орбиталей возрастает согласно ряду



Примечание. Знак  $\leq$  означает, что энергии АО близки, так что здесь возможно нарушение правил Клечковского.

Пользуясь этим рядом, можно определить электронное строение любого атома(рис.2.3.). Для этого нужно последовательно добавлять и размещать на подуровнях и атомных орбиталях электроны. При этом необходимо учитывать принцип Паули и два правила Гунда.

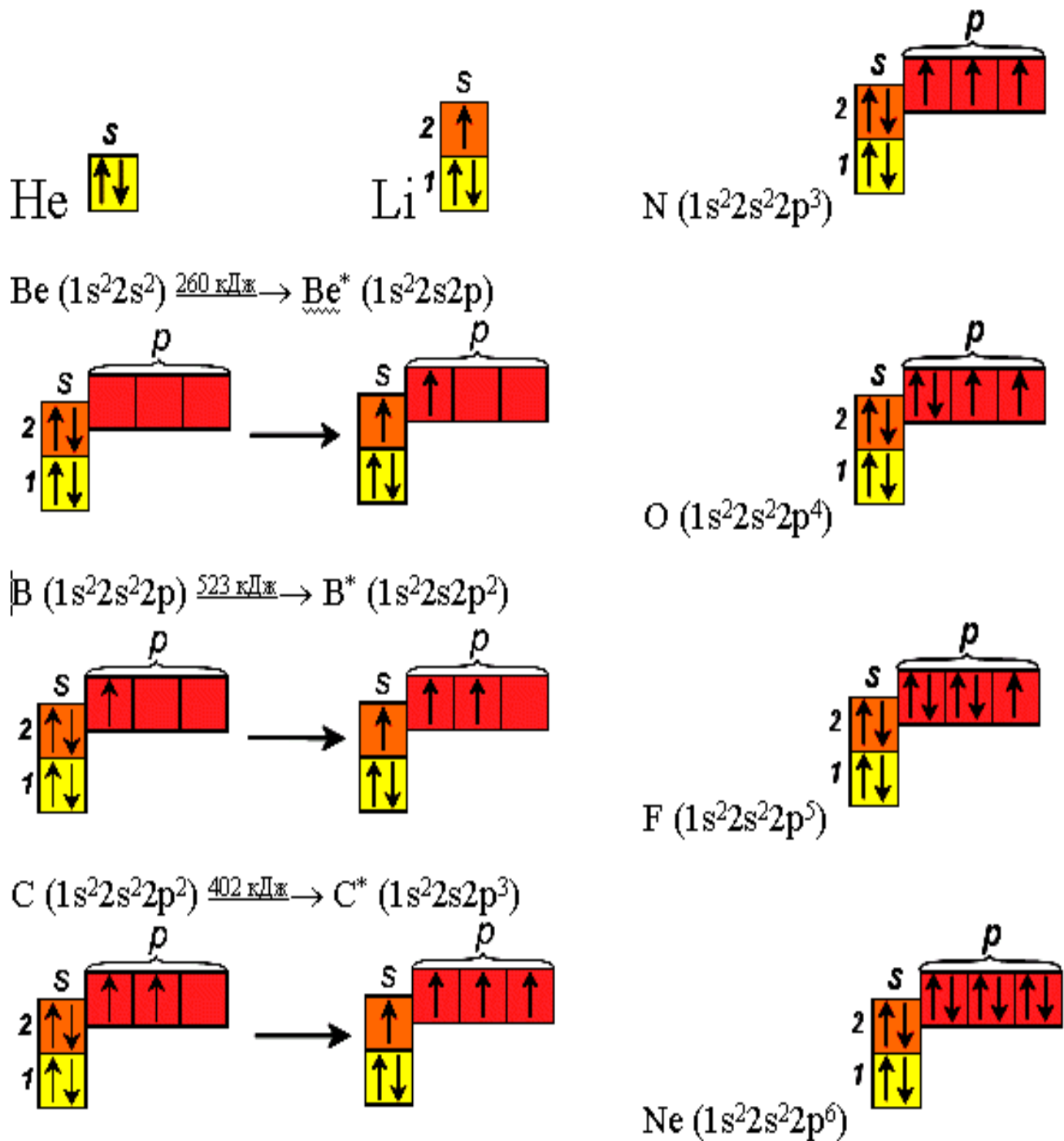


Рис.2.3. Распределение электронов по орбиталям в атомах гелия и элементов второго периода

**Принцип Паули** определяет емкость АО: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел. Иными словами, на одной АО, характеризуемой тремя квантовыми числами, может разместиться только два электрона с противоположными спинами, т.е. для одной АО можно записать два возможных варианта её заполнения: одним электроном  $\uparrow$  и двумя электронами  $\uparrow\downarrow$ . При этом конкретное направление спина для одного электрона на орбитали не имеет значения, важно лишь, что спины для двух электронов на одной АО имеют противоположные знаки. Принцип Паули и взаимозависимость между значениями  $n$ ,  $l$ , и  $m$  определяют максимально возможное количество электронов на орбитали, подуровне и уровне:

- на одной АО – 2 электрона;
- на подуровне  $l$  –  $2(2l+1)$  электрона;
- на уровне  $n$  –  $2n^2$  электронов.

**Два правила Хунда (Гунда)** описывают порядок заполнения электронами АО одного подуровня:

**Первое правило:** в данном подуровне электроны стремятся заполнять энергетические состояния (АО) таким образом, чтобы сумма их спинов по абсолютной величине была максимальна. При этом энергия системы минимальна.

## Разрешенные и неразрешенные электронные конфигурации

**Разрешенная конфигурация**

**Принцип Паули**

$\uparrow\downarrow$  или  $\uparrow\uparrow$

электронная ячейка      уровень энергии

**Неразрешенные конфигурации**

$\uparrow\uparrow$  или  $\uparrow\uparrow$

$\uparrow\downarrow$  или  $\uparrow\uparrow$

**Правило Хунда**  
(на примере атома углерода)

$\uparrow\downarrow$     $\uparrow\downarrow$     $\uparrow$     $\uparrow$    —  
 $1s$     $2s$     $2p_x$     $2p_y$     $2p_z$

$\uparrow\downarrow$     $\uparrow\downarrow$     $\uparrow\downarrow$    —   —  
 $1s$     $2s$     $2p_x$     $2p_y$     $2p_z$

$\uparrow\downarrow$     $\uparrow$     $\downarrow$    —  
 $1s$     $2s$     $2p_x$     $2p_y$     $2p_z$

Особую роль в химии играют электроны последних незаполненных уровней и подуровней, которые называются валентными.

По названию последнего заполняемого подуровня элементы называются s-элементами, p-элементами, d-элементами и f-элементами. Найденные по описанным правилам формулы валентных электронов называются каноническими. В действительности реальные формулы, определяемые из эксперимента или квантовомеханическим расчетом, несколько отличаются от канонических, т.к. правила Клечковского, принцип Паули и правила Гунда иногда нарушаются.

## ЛЕКЦИЯ № 3 "Периодический закон и периодическая система элементов "

План:

1. Периодический закон и свойства элементов.
2. Вторичная периодичность свойств элементов.
3. Диагональное сходство.
4. Кислотно-основные свойства.
5. Окислительно-восстановительные свойства.

### 1. Периодический закон и свойства элементов

**Периодический закон (современная формулировка):** Свойства химических элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.

Значение данного закона состоит в том, что он является главным инструментом систематизации и классификации химической информации, очень важным средством интерпретации, толкования химической информации, мощным инструментом предсказания свойств химических соединений и средством направленного поиска соединений с заранее заданными свойствами.

Существует много вариантов периодических таблиц химических элементов. Наибольшее распространение получили коротко- и длиннопериодный варианты.

В коротком варианте таблицы в больших периодах появляются элементы четных и нечетных подгрупп. У элементов четных подгрупп металлические свойства выражены более заметно, чем у элементов нечетных подгрупп. Поэтому вместе с типическими элементами 2-го периода (Li – Ne) элементы четных подгрупп в каждом конкретном случае объединяются в главную подгруппу.

Другая подгруппа называется побочной. Так, Li, Na, K, Rb Cs и Fr – щелочные металлы – объединяются в главную подгруппу I группы. Cu, Ag и Au составляют побочную подгруппу I группы. C, Si, Ge, Sn и Pb составляют главную подгруппу IV группы. В основных свойствах это неметаллы. Ti, Zr и Hf составляют побочную подгруппу IV группы. Это металлы. В подгруппах металлов валентными являются s- и d-электроны (sd подгруппы), в подгруппах неметаллов валентными являются s- и p-электроны (sp-подгруппы).

Изменение свойств химических элементов по мере возрастания их атомной массы носит периодический характер. Это обусловлено повторением строения внешних оболочек атомов, от которого зависят химические свойства.

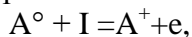
Через определённое число элементов происходит как бы возврат к определённой точке, после чего повторяются свойства предыдущих элементов с некоторыми различиями. В горизонтальных рядах Периодической системы происходит изменение свойств элементов от типичных металлов в начале ряда до неметаллов в конце. В вертикальных столбцах или группах находятся элементы, обладающие сходными свойствами. В I группе находятся элементы, образующие оксиды типа  $\text{Э}_2\text{O}$ , во II группе – ЭО, в III группе –  $\text{Э}_2\text{O}_3$  и т.д. Наибольшая валентность элементов каждой группы в их кислородных соединениях равна номеру группы.

Атомы химических элементов состоят из положительно заряженных ядер и окружающих их отрицательно заряженных электронов. Положительный заряд ядра равен сумме отрицательных зарядов окружающих ядро электронов, поэтому атом в целом электронейтрален. Заряд электрона равен  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл. Согласно современным представлениям, электрон имеет двойственную корпускулярно-волновую природу. Длина волны движущейся частицы определяется формулой  $\lambda = h/mv$ , где  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж \* с =  $6,62 \cdot 10^{-27}$  эрг \* с;  $m$  – масса частицы, масса покоя электрона  $9,1 \cdot 10^{-28}$  г =  $9,1 \cdot 10^{-31}$  кг;  $v$  – скорость частицы.

**Радиус атома** – это расстояние от центра ядра до внешней электронной оболочки. Эффективные радиусы атомов элементов периодически изменяются в зависимости от заряда ядра их ядер и числа электронов.

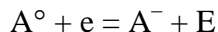
При получении электроном энергии возможен переход электрона на иной энергетический уровень, отвечающий меньшей прочности его связи с ядром или большему радиусу атома  $r_2 > r_1$

Энергия, требуемая для полного удаления электрона на бесконечно большое расстояние от ядра ( $r \rightarrow \infty$ ), называется **энергией ионизации** или **потенциалом ионизации**. При этом нейтральный атом превращается в положительно заряженный ион:



где  $A^{\circ}$  – нейтральный атом,  $A^{+}$  – положительно заряженный ион,  $e$  – электрон,  $I$  ( $E_{\text{ион}}$ ) – энергия ионизации. Наименьшим значением энергии ионизации обладают атомы щелочных металлов, наибольшим – атомы галогенов и благородных газов. Различают первый, второй и т.д. потенциалы ионизации, отвечающие отрыву первого, второго и т.д. электронов, при этом  $I_1 < I_2 < I_3 \dots < I_n$ . Таким образом, возрастание  $I_1$  может служить характеристикой металлических свойств элементов.

Атомы элементов могут присоединять электроны, превращаясь в отрицательно заряженные ионы. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому, называется **средством к электрону**:



где  $A^{\circ}$  – нейтральный атом,  $A^{-}$  – отрицательно заряженный ион,  $e$  – электрон,  $E$  ( $E_{\text{срод}}$ ) – средство атома к электрону. Средство к электрону наиболее велико у галогенов и элементов подгруппы кислорода.

Существует величина, называемая электроотрицательностью ( $\chi$ ), которая позволяет учесть возможность нейтрального атома как присоединять электрон, так и его отдавать. **Электроотрицательность** – это также способность атома элемента смещать к себе электронную плотность других атомов при образовании химической связи. Она обозначается греческой буквой  $\chi$  («хи»), при этом  $\chi = 1/2(I_1 + E)$ , где  $I_1$  – первый потенциал ионизации и  $E$  – средство к электрону. Базируясь на энергетических характеристиках процессов присоединения электрона к нейтральному атому и его отдачи,  $\chi$  является обобщенной характеристикой, позволяющей более строго количественно описать свойства атомов элементов. Наименьшие значения  $\chi$  имеют атомы щелочных металлов, наибольшие – атомы галогенов и благородных газов. Обычно используют шкалу относительных электроотрицательностей  $\chi$  по Л. Поллингу, в которой  $\chi$  (Li) равна 1, а  $\chi$  (F) принята равной 4. Существует также шкала  $\chi$  по Малликену, в основу которой положены величины  $\chi$ , для вычисления которых значения  $I$  и  $E$  получены с использованием так называемых орбитальных радиусов атомов. Потенциалы ионизации (энергии ионизации), средство к электрону и электроотрицательность измеряются обычно в электрон-вольтах (эВ) или в килокалориях (1 ккал=4,1840 кДж), 1 эВ=1,6\*10<sup>-12</sup> эрг = 23060 кал/моль=96,48 кДж/моль.

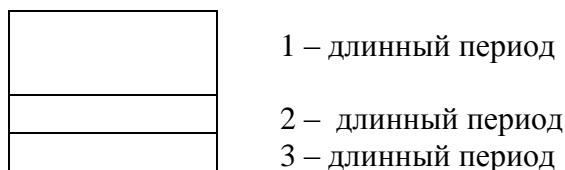
## 2. Вторичная периодичность свойств элементов

Вторичная, дополнительная, периодичность свойств элементов и их соединений выражается в том, что свойства  $sd$ -элементов оказываются наиболее близкими у элементов 2-го и 3-го длинных периодов, а у  $sp$ -элементов – для элементов 1-го и 2-го длинных периодов. Причиной подобной вторичной периодичности, т. е. повторяемости свойств внутри подгруппы, в некоторых случаях на количественном уровне, служит своеобразная зависимость эффективного заряда ядра и ионного радиуса от порядкового номера элемента.

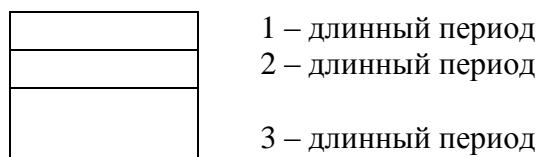
В основе анализа явления вторичной периодичности лежит рассмотрение строения электронных оболочек атомов или ионов, радиусов ионов в одинаковых степенях окисления, структурных и термодинамических свойств простых веществ и однотипных соединений. Вследствие лантанидного сжатия радиусы атомов  $sd$ -элементов 3-го длинного периода от гафния до платины практически совпадают с радиусами их аналогов во 2-м длинном периоде от циркония до палладия. Поэтому вследствие одинакового поляризующего действия катионов на однотипные анионы следует ожидать большего сходства соединений в парах элементов Zr – Hf, Nb – Ta и т.д., чем в парах Ti—Zr, V—Nb и т.д. С точки зрения химических проявлений вторичной периодичности можно заключить, что тенденция к образованию соединений с характеристической для группы степенью окисления проявляется в большей степени для  $sd$ -элементов 2-го и 3-го длинных периодов. Тенденция к проявлению низших степеней окисления более характерна для  $sd$ -элементов 1-го длинного периода.



Вторичная периодичность внутри **sd-подгруппы** изображается графически объединением наиболее близких по свойствам элементов:



Иное проявление вторичной периодичности наблюдается у *sp*-элементов. В подгруппах *sp*-элементов более близкими по свойствам являются элементы 1-го и 2-го длинных периодов, хотя целом степень близости их свойств ниже, чем для *sd*-металлов. По-видимому, основное влияние в этом случае оказывает не радиус иона в соединении, который монотонно возрастает с увеличением порядкового номера элемента, а эффективный заряд ядра. У *sp*-элементов 3-го длинного периода внешние электроны находятся под сильным воздействием возрастающего эффективно-го заряда ядра и тенденция к проявлению высшей степени окисления ослабляется. Характеристические оксиды в этом случае являются сильными окислителями ( $Tl_2O_3$ ,  $PbO_2$ ) или вовсе нестабильны ( $Bi_2O_5$ ). Вторичную периодичность внутри **sp-подгруппы** можно изобразить графически, объединив близкие по свойствам элементы:



Каждый элемент в Периодической системе имеет свой порядковый номер, зная который можно определить место элемента, т. период, ряд, группу и, следовательно, его свойства, а также свойства и формы соединений.

### 3. Диагональное сходство

Зависимости свойств элементов и их соединений обычно рассматриваются по вертикали в группе и по горизонтали в периоде. Однако еще Д. И. Менделеевым был сделан вывод о близости мольных объемов у соседей по диагональному направлению в Периодической системе. Особенно часто диагональное сходство элементов проявляется в явлении изоморфного замещения одними элементами других в кристаллах - гетеровалентный изоморфизм. В группах химически сходных элементов изоморфизм часто отсутствует (например, пары Na - K, Mg - Ca, Si - Ti). Причиной этого является значительное увеличение ионных радиусов R при продвижении в группе сверху вниз: ионные радиусы возрастают более чем на 12- 15%, в то время как допуск  $\Delta R$  для изоморфного замещения обычно около 12%. С другой стороны, примерно на столько же уменьшается радиус катиона в характеристической степени окисления при переходе по периоду слева направо. Поэтому вдоль диагонального направления изоморфное замещение ионов обычно выражено четко. Примером является диагональ  $Na^+$  -  $Ca^{2+}$  -  $Y^{3+}$  с ионными радиусами 0,98; 1,06 и 1,06 Å.

Применительно к приближенной ионной модели связи свойства катиона могут быть охарактеризованы его электронной оболочкой, степенью окисления и радиусом. При близких значениях ионных потенциалов  $Z / R$ , где Z- заряд иона, следует ожидать примерно одинакового поляризующего действия катионов на однотипные анионы. В этом случае физико-химические характеристики разных соединений могут оказаться близкими.

### 4. Кислотно-основные свойства

Наиболее электроположительные металлы – щелочные – образуют самые сильные основания. Электроотрицательные элементы образуют сильные кислородные кислоты. Изменение кислотно-основных свойств по периоду хорошо видно из свойств следующих соединений элементов третьего периода:

NaOH Mg(OH)<sub>2</sub> Al(OH)<sub>3</sub> H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> HClO<sub>4</sub>

сил. основ. слабое основ. амфотер. основ. очень сл.к-та к-та средняя сильная к-та очень сил.к-та

По периодам уменьшается способность к образованию оснований и растет способность к образованию кислот. В группах электроположительных элементов нарастает сила оснований: Be(OH)<sub>2</sub> является амфотерным соединением, Ba(OH)<sub>2</sub> – сильное основание.

В группах электроотрицательных элементов нарастает сила бескислородных кислот: H<sub>2</sub>O – амфолит, H<sub>2</sub>Te – довольно сильная кислота.

### 5. Окислительно-восстановительные свойства

Наиболее электроположительные элементы, щелочные металлы являются самыми сильными восстановителями, наиболее электроотрицательные элементы проявляют свойства сильных окислителей.

По периодам ослабевают восстановительные и усиливаются окислительные свойства элементов. Например, в третьем периоде восстановительная способность уменьшается, в последовательности: Na, Mg, Al, Si, P; окислительная способность растет в последовательности: P, S, Cl. Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят от числа проявляемых им степеней окисления. По периоду число проявляемых элементами степеней окисления возрастает: Na проявляет две степени окисления, а Cl – шесть.

По группам нарастает восстановительная способность и уменьшается окислительная: во второй группе (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) самым сильным восстановителем является барий, в седьмой группе (F, Cl, Br, I) самый слабый окислитель – иод.

Способность к комплексообразованию изменяется по периодам и группам, подчиняясь сложным периодическим закономерностям.

Пример 1. Установить химические свойства элемента с порядковым номером 11.

Решение. Элемент с порядковым номером 11 – натрий – находится в I группе в 3-м периоде. На внешнем электронном уровне 1 электрон. Следовательно, это металл, обладающий способностью отдавать электрон, превращаясь в ион Na<sup>+</sup>. Элемент должен легко соединяться с неметаллами – хлором, кислородом, серой и др. Натрий легко вытесняет водород из воды.

Пример 2. Описать химические свойства элемента с порядковым номером 8.

Решение. Это кислород, атом которого имеет на внешне электронном слое 6 электронов. Поскольку число валентных электронов больше четырех, это элемент с неметаллическими свойствами. Он легко присоединяет электроны и соединяется с типичными металлами.

Каждый элемент в Периодической системе имеет свой порядковый номер, зная который можно определить место элемента, т. период, ряд, группу и, следовательно, его свойства, а также свойства и формы соединений.

Пример 3. Определить место элемента с порядковым номером 15, формулу и характер (основной, кислотный) его высшего оксида.

Решение. Элемент 15 в 3-м периоде;  $15 - (2 + 8) = 5$ , т. е. занимает пятое место в 3-м периоде, V группа. Формула высшего оксида Э<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, характер – кислотный.

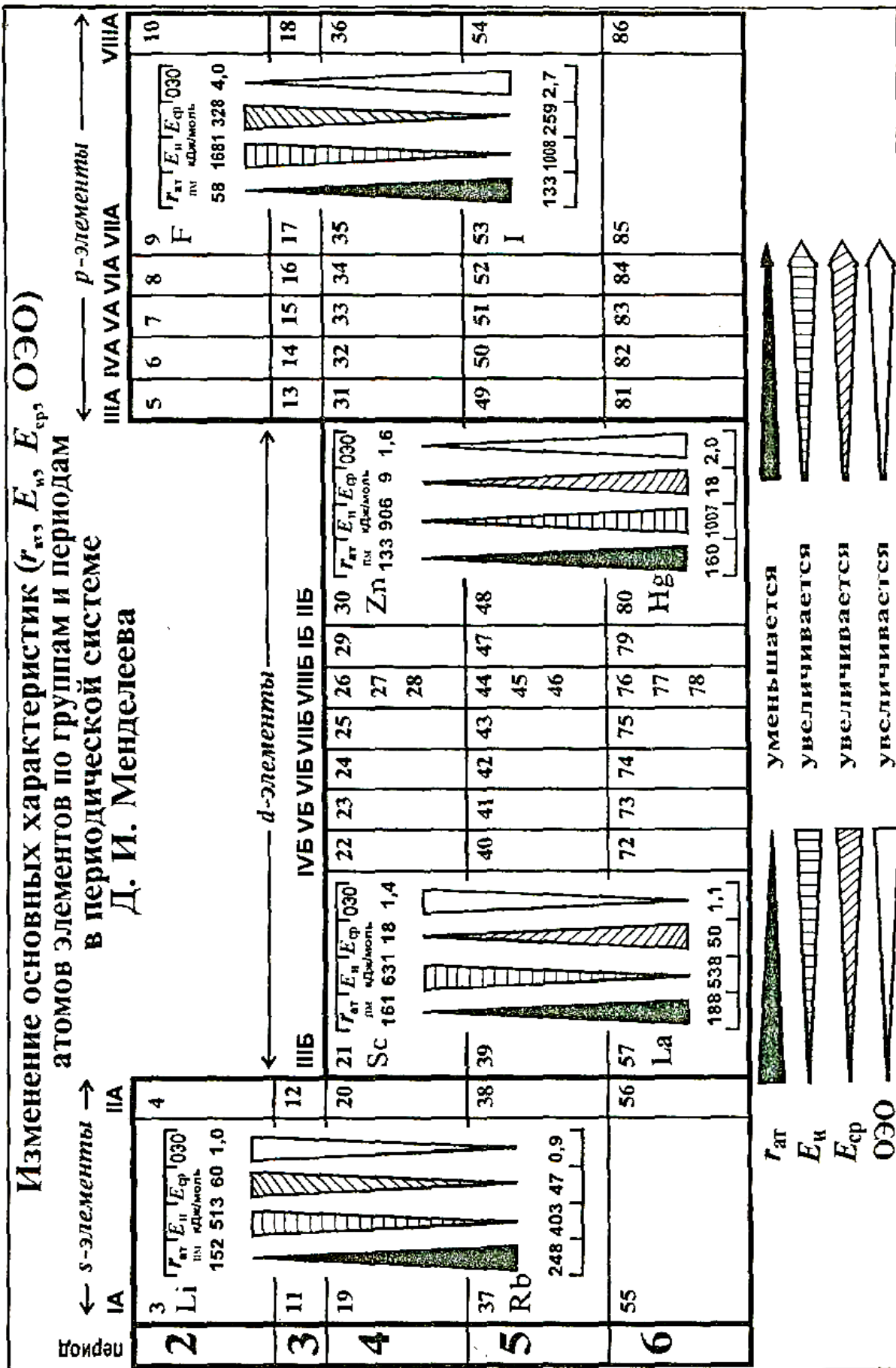


Рис. 3. 1. Изменение основных характеристик атомов по группам и периодам.

## ЛЕКЦИЯ № 4. “Химическая связь и строение молекул. Метод валентных связей”

### План

1. Сущность химической связи.
2. Перекрывание атомных орбиталей
3. Механизмы образования ковалентных связей
4. Гибридизация атомных орбиталей

### 1. Сущность химической связи

Элементы, не обладающие стабильной электронной конфигурацией инертных газов, стремятся приобрести ее, вступая в химические реакции. Атомы, которым до стабильной конфигурации не хватает незначительного числа электронов или, напротив, у которых имеется небольшой их избыток, обычно образуют электрически заряженные частицы – ионы. Положительно заряженные ионы (образующиеся при потере электронов) называют катионами, отрицательно заряженные ионы (образующиеся при приобретении электронов) – анионами. Заряд ионов редко превышает 3, т.е. атомы редко теряют или приобретают более трех электронов. Атом натрия, соединяясь с атомом хлора, теряет один наружный электрон и превращается в катион, а атом хлора приобретает этот электрон и становится анионом. Их внешние электронные оболочки становятся заполненными и содержат по восемь электронов. Катион и анион притягиваются, образуя натрий хлорид.

Электроны внешней оболочки, участвующие в образовании химических связей, называют валентными. (Валентность элемента равна числу связей, которые он способен образовать.) Элементы, имеющие одинаковую электронную конфигурацию внешних оболочек и обладающие сходными физическими и химическими свойствами, объединены в периодической системе элементов в группы от I до VIII, причем номер группы совпадает с числом валентных электронов.

Противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу и сближаются, но лишь до определенного предела. Когда расстояние между ионами становится слишком мало, их электронные облака начинают отталкиваться, и дальнейшее сближение становится невозможно. Таким образом, есть определенное расстояние, на котором ионная пара наиболее стабильна. Его называют длиной ионной связи. Пространственное расположение заряженных частиц в веществе, имеющем ионный характер состояния, строго упорядоченно. В качестве примера ионных соединений можно привести обычную поваренную соль  $\text{NaCl}$ , в которой ион натрия  $\text{Na}^+$  связан с ионом хлора  $\text{Cl}^-$  или хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$  с соотношением между ионами кальция  $\text{Ca}^{2+}$  и хлорид-ионами  $\text{Cl}^-$  1:2. Как  $\text{NaCl}$ , так и  $\text{CaCl}_2$  электрически нейтральны.

Другой распространенный тип связи – ковалентная связь – возникает, когда два атома обобществляют одну (или более) пару электронов. При образовании ковалентной связи атомы удерживаются вместе электростатическим притяжением ядер к общей электронной паре, в отличие от ионной связи, в основе которой лежит электростатическое притяжение между самими ионами. Ковалентные связи обычно образуются в тех случаях, когда ядра атомов притягивают электроны примерно с одинаковой силой. Такая связь существует, например, в молекуле хлора. Ковалентная химическая связь характеризуется направленностью, что обусловлено определёнными ориентациями атомных орбиталей (АО) в пространстве.

По мере изучения свойств веществ возникала необходимость их объяснения и описания. Прежде всего, требовал объяснения сам факт образования молекул и структурных единиц (СЕ) из атомов, т.е. природа и величина энергии притяжения атомов в веществах – энергия химической связи. Было установлено также особое свойство химической связи, которое можно определить как насыщенность: атом в молекуле или СЕ обладает определенной валентностью и он может иметь небольшое число валентностей. Для свойств молекул и СЕ важно не только число тех или иных атомов в них, но и порядок расположения (теория строения А.М. Бутлерова), расстояние между атомами и геометрия молекул и СЕ (стереохимия – Вант-Гофф и Ле Бель). Наконец, вещества обладают определенными оптическими (цвет, спектры), электрическими (дипольный момент, заряды на атомах) и магнитными свойствами, которые объясняются с точки зрения их строения.

Представления о природе сил притяжения между атомами следовали за великими открытиями в физике: открытие закона всемирного тяготения – теория гравитационного взаимодействия атомов (Бергман и Бертолле); открытие электрических явлений – электрохимическая теория (Берцелиус); открытие электронов привело к развитию так называемых электронных теорий химических связей (Морозов, Коссель, Льюис, Писаржевский, Михайленко, Гейтлер и Лондон, Малликен и Гунд и др.).

Современная теория строения химических связей основана на квантово-механических представлениях о движении электронов в атомах, молекулах и других СЕ веществ; в ней доказано, что притяжение между атомами можно представить как электростатическое взаимодействие электронных облаков и положительно заряженных ядер.

Химическая связь – это понижение энергии атомов при образовании молекулы или СЕ. Энергия химической связи может быть определена как энергия, необходимая для разрыва этой связи. Для двухатомной молекулы она равна энергии (энтальпии) диссоциации, например:  $H_2 = 2H$ ,  $\Delta H^0 = E_{H-H} = 432$  кДж. В случае многоатомных молекул энергия связи зависит от состояния реагентов и продуктов. Поэтому энергии последовательного разрыва одинаковых связей не равны между собой. Метод валентных связей основывается на положении, что каждая пара атомов в химической частице удерживается вместе при помощи одной или нескольких электронных пар. Эти пары электронов принадлежат двум связываемым атомам и локализованы в пространстве между ними. За счет притяжения ядер связываемых атомов к этим электронам и возникает химическая связь.

## 2. Перекрытие атомных орбиталей

При описании электронного строения химической частицы электроны, в том числе и обобществленные, относят к отдельным атомам и их состояния описывают атомными орбиталями. При решении уравнения Шредингера приближенную волновую функцию выбирают так, чтобы она давала минимальную электронную энергию системы, то есть наибольшее значение энергии связи. Это условие достигается при наибольшем перекрытии орбиталей, принадлежащей одной связи. Таким образом, пара электронов, связывающих два атома, находится в области перекрытия их атомных орбиталей. Перекрываемые орбитали должны иметь одинаковую симметрию относительно межъядерной оси. Перекрытие атомных орбиталей вдоль линии, связывающей ядра атомов, приводит к образованию  $\sigma$ -связей (рис.4.1.). Между двумя атомами в химической частице возможна только одна  $\sigma$ -связь.

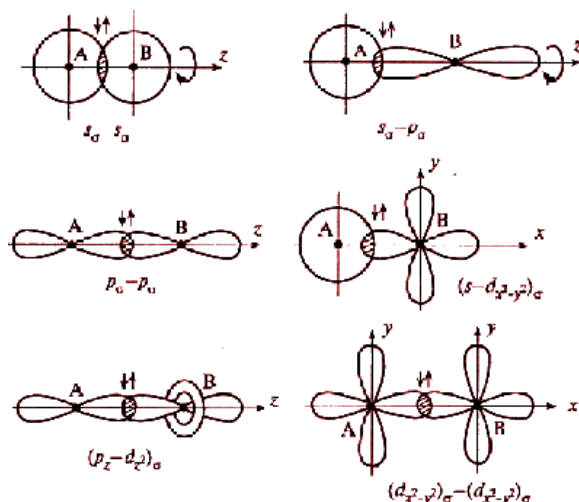


Рис. 4.1. Образование  $\sigma$ -связей

Все  $\sigma$ -связи обладают осевой симметрией относительно межъядерной оси. Фрагменты химических частиц могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения степени перекрытия атомных орбиталей, образующих  $\sigma$ -связи. Совокупность направленных, строго ориентированных в пространстве  $\sigma$ -связей создает структуру химической частицы.

При дополнительном перекрытии атомных орбиталей, перпендикулярных линии связи, образуются  $\pi$ -связи(рис.4.2.).

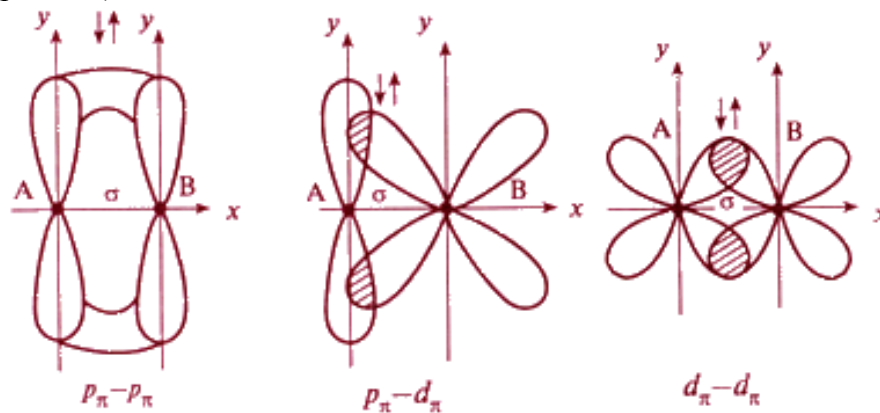


Рис. 4.2. Образование  $\pi$  - связей

Хотя энергия  $\pi$ -связи меньше, чем энергия  $\sigma$ -связи, однако энергия двойной связи выше энергии одинарной связи, а длина двойной связи меньше длины одинарной связи. С появлением  $\pi$ -связи, не имеющей осевой симметрии, свободное вращение фрагментов химической частицы вокруг  $\sigma$ -связи становится невозможным, так как оно должно привести к разрыву  $\pi$ -связи. Число связей между атомами называется кратностью. Кратные связи:

Одинарная ( $\sigma$ )	Двойная ( $\sigma + \pi$ )	Тройная ( $\sigma + \pi + \pi$ )
F-F	O=O	N≡N

Помимо  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, возможно образование еще одного вида связи -  $\delta$ -связи(рис.4.3):

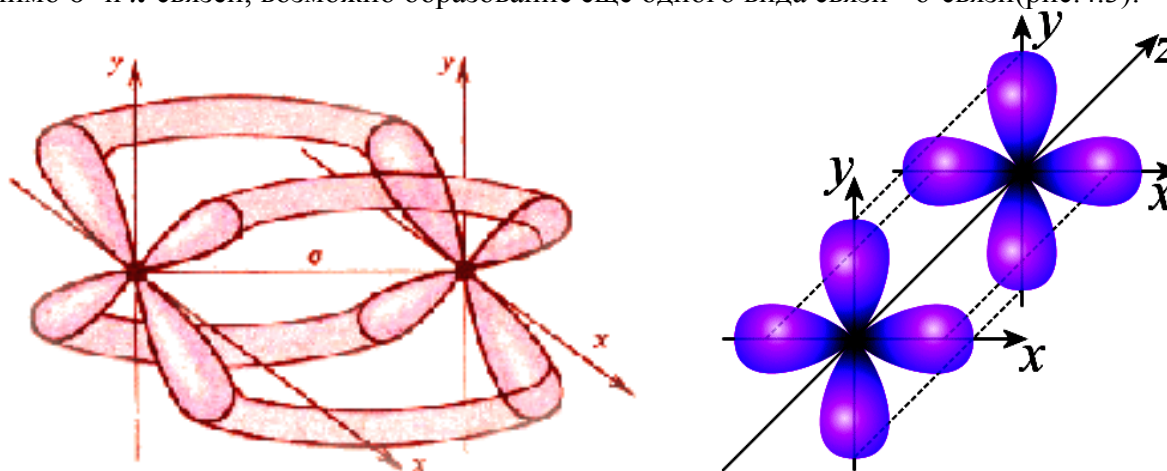


Рис. 4.3. Образование  $\delta$  - связи

Обычно такая связь образуется после образования атомами  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей при наличии у атомов d- и f-орбиталей путем перекрытия их "лепестков" сразу в четырех местах. В результате кратность связи может возрасти до 4-5. Например, в октахлоридириенат(III)-ионе  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  между атомами рения образуются четыре связи.

### 3.Механизмы образования ковалентных связей

Электроотрицательность атомов, участвующих в образовании химической связи, – один из главных факторов, который определяет не только ТИП, но и СВОЙСТВА этой связи, и тем самым влияет на характер взаимодействия между атомами при протекании химической реакции.

Электроотрицательность элементов подчиняется периодическому закону: она растет слева направо в периодах и снизу вверх в главных подгруппах Периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

## Шкала электроотрицательности элементов (Л. Полинг)

	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	<b>H</b> 2,1						
2	<b>Li</b> 1,0	<b>Be</b> 1,5	<b>B</b> 2,0	<b>C</b> 2,5	<b>N</b> 3,0	<b>O</b> 3,5	<b>F</b> 4,0
3	<b>Na</b> 0,9	<b>Mg</b> 1,2	<b>Al</b> 1,5	<b>Si</b> 1,8	<b>P</b> 2,1	<b>S</b> 2,5	<b>Cl</b> 3,0
4	<b>K</b> 0,8	Относительная электроотрицательность подчиняется периодическому закону: в периоде она растет с увеличением номера элемента, в группе – уменьшается.					<b>Br</b> 2,8
5	<b>Rb</b> 0,8						<b>I</b> 2,5

Электроотрицательность не является абсолютной константой элемента. Она зависит от эффективного заряда ядра атома, который может изменяться под влиянием соседних атомов или групп атомов, типа атомных орбиталей и характера их гибридизации.

Основными типами химических связей, отличающихся друг от друга электронным строением и механизмом взаимодействия связываемых атомов, являются ковалентная и ионная связи.

Тип связи в значительной степени определяется разностью электроотрицательностей ( $\Delta\chi$ ) элементов, участвующих в ее образовании:

$$\Delta\chi = \chi_A - \chi_B,$$

где  $\chi_A$  и  $\chi_B$  – электроотрицательности атомов А и В.

С учётом приближительности диапазонов значений  $\Delta\chi$  это можно представить в виде схемы:

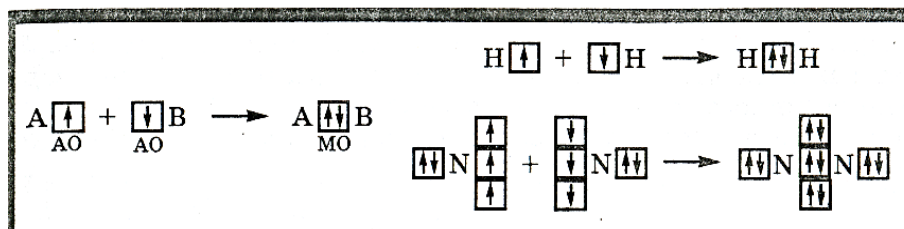


Различают несколько механизмов образования ковалентной связи: обменный (равноценный), донорно-акцепторный, дативный.

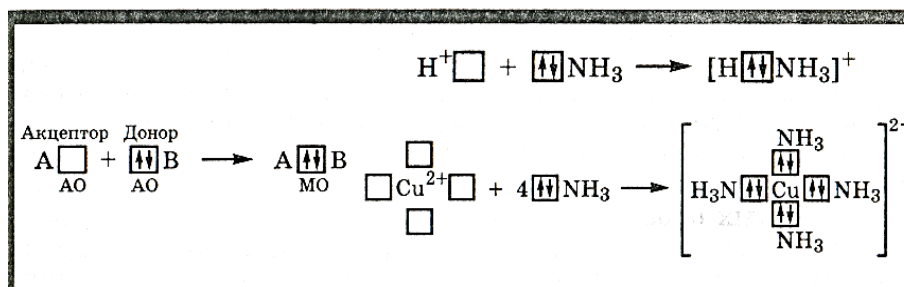
При использовании обменного механизма образование связи рассматривается как результат спаривания спинов свободных электронов атомов. При этом осуществляется перекрывание двух атомных орбиталей соседних атомов, каждая из которых занята одним электроном. Таким образом, каждый из связываемых атомов выделяет для обобществления пары по электрону, как бы обмениваясь ими. например, при образовании молекулы трифторида бора из атомов три атомные орбитали бора, на каждой из которых имеется по одному электрону, перекрываются с тремя атомными орбиталями трех атомов фтора (на каждой из них также находится по одному неспаренному электрону). В результате спаривания электронов в областях перекрывания соответствующих атомных орбиталей появляется три пары электронов, связывающих атомы в молекулу.

## Механизм образования

### ОБМЕННЫЙ



### ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ



Состояние общих электронных пар в молекуле описывается  
 для обычных связей  $\sigma$ -молекулярными орбиталями  
 для кратных связей  $\sigma$ - и  $\pi$ -молекулярными орбиталями

#### Ковалентная связь характеризуется

- Сильным взаимодействием общих электронных пар с ядрами обоих соединяемых атомов
- Энергией связи  $E_{\text{св}} = 100\text{--}1000$  кДж/моль
- Насыщенностью
- Кратностью
- Направленностью
- Сопряжением связей
- Степенью полярности
- Поляризуемостью

По донорно-акцепторному механизму перекрывается орбиталь с парой электронов одного атома и свободная орбиталь другого атома. В этом случае в области перекрывания также оказывается пара электронов. По донорно-акцепторному механизму происходит, например, присоединение фторид-иона к молекуле трифторида бора. Вакантная р-орбиталь бора (акцептора электронной пары) в молекуле  $\text{BF}_3$  перекрывается с р-орбиталью иона  $\text{F}^-$ , выступающего в роли донора электронной пары. В образовавшемся ионе  $[\text{BF}_4]^-$  все четыре ковалентные связи бор-фтор равноценны по длине и энергии, несмотря на различие в механизме их образования.

Атомы, внешняя электронная оболочка которых состоит только из s- и р-орбиталей, могут быть либо донорами, либо акцепторами электронной пары. Атомы, у которых внешняя электронная оболочка включает d-орбитали, могут выступать в роли и донора, и акцептора пар электронов. В этом случае рассматривается дативный механизм образования связи. Примером проявления дативного механизма при образовании связи служит взаимодействие двух атомов хлора. Два атома хлора в молекуле  $\text{Cl}_2$  образуют ковалентную связь по обменному механизму, объединяя свои неспаренные 3p-электроны. Кроме того, происходит перекрывание 3p-орбитали атом Cl-1, на которой имеется пара электронов, и вакантной 3d-орбитали атома Cl-2, а также перекрывание 3p-орбитали атом Cl-2, на которой имеется пара электронов, и вакантной 3d-орбитали атома Cl-1. Действие дативного механизма приводит к увеличению прочности связи. Поэтому



молекула  $\text{Cl}_2$  является более прочной, чем молекула  $\text{F}_2$ , в которой ковалентная связь образуется только по обменному механизму:

Молекулы	$\text{F}_2$	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
Энергия связи, кДж/моль		155	240	190 149

Направленность связи и геометрию молекулы можно охарактеризовать с помощью гибридизации.

#### 4. Гибридизация атомных орбиталей

При определении геометрической формы химической частицы следует учитывать, что пары внешних электронов центрального атома, в том числе и не образующие химическую связь, располагаются в пространстве как можно дальше друг от друга. При рассмотрении ковалентных химических связей нередко используют понятие о гибридизации орбиталей центрального атома - выравнивание их энергии и формы. **Гибридизация** – это смешивание и выравнивание атомных орбиталей по их форме и энергии. В гибридизации могут участвовать атомные орбитали с одним электроном, атомные орбитали со спаренными электронами и очень редко свободные атомные орбитали. В процессе гибридизации энергия гибридных облаков уменьшается, гибридные облака перекрываются только по типу  $\sigma$ -связи. Гибридизация является формальным приемом, применяемым для квантово-химического описания перестройки орбиталей в химических частицах по сравнению со свободными атомами. В молекуле метана  $\text{CH}_4$  существуют четыре связи  $\text{C}-\text{H}$ , имеющие одинаковые длины и энергии. Между тем у углерода в возбужденном состоянии имеются три  $p$ - и одна  $s$ -орбитали с неспаренными электронами, которые перекрываются  $s$ -орбиталями водорода. Исходя из этого можно было бы ожидать, что характеристики одной из связей в молекуле метана будут отличаться от характеристик других связей. Между тем все четыре связи в молекуле метана равноценны.

Американский ученый Л. Полинг выдвинул идею о гибридизации атомных орбиталей. Согласно этой идее, если у атома, вступающего в химическую связь, имеются разные АО ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ - или  $f$ -АО), то в процессе образования химической связи происходит гибридизация (смешение) АО, т.е. из разных АО образуются одинаковые (эквивалентные) АО. Следует подчеркнуть, что гибридные АО образуются у одного атома, имеющего разные орбитали. Причем, гибридизация происходит у орбиталей, имеющих близкие значения энергии. Идея о гибридизации АО – это удобный и наглядный прием описания сложных процессов, происходящих при образовании химических соединений. Сущность гибридизации атомных орбиталей состоит в том, что электрон вблизи ядра связанного атома характеризуется не отдельной атомной орбиталью, а комбинацией атомных орбиталей с одинаковым главным квантовым числом. Такая комбинация называется гибридной (гибридизованной) орбиталью. Как правило, гибридизация затрагивает лишь высшие и близкие по энергии атомные орбитали, занятые электронами. Форма гибридной АО отличается от формы исходных АО (рис.4.4.). В гибридной АО электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с АО другого атома происходит максимальное перекрывание, которое приводит к повышению энергии связи. Это повышение энергии связи компенсирует энергию, требуемую на образование гибридной орбитали. В результате химические связи, образованные гибридными орбиталями, прочнее, а полученная молекула более устойчива.

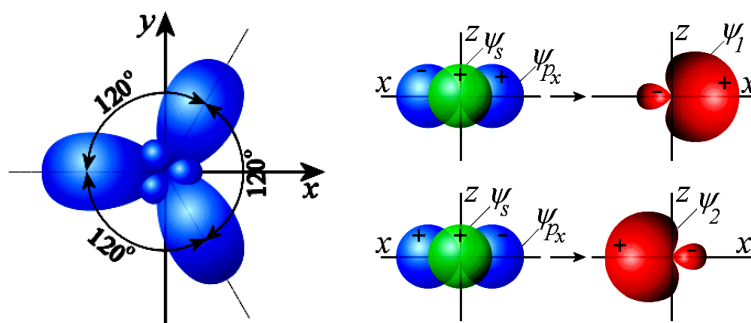


Рис. 4.4. Гибридные орбитали

В результате гибридизации появляются новые гибридные орбитали, которые ориентируются в пространстве таким образом, чтобы расположенные на них электронные пары (или неспаренные электроны) оказались максимально удаленными друг от друга, что соответствует минимуму энергии межэлектронного отталкивания. Поэтому тип гибридизации определяет геометрию молекулы или иона (рис.4.5.).

### Типы гибридизации

Тип гибридизации	Геометрическая форма	Угол между связями	Примеры
$sp$	линейная	$180^\circ$	$BeCl_2$
$sp^2$	треугольная	$120^\circ$	$BCl_3$
$sp^3$	тетраэдрическая	$109,5^\circ$	$CH_4$
$sp^3d$	тригонально-бипирамидальная	$90^\circ; 120^\circ$	$PCl_5$
$sp^3d^2$	октаэдрическая	$90^\circ$	$SF_6$

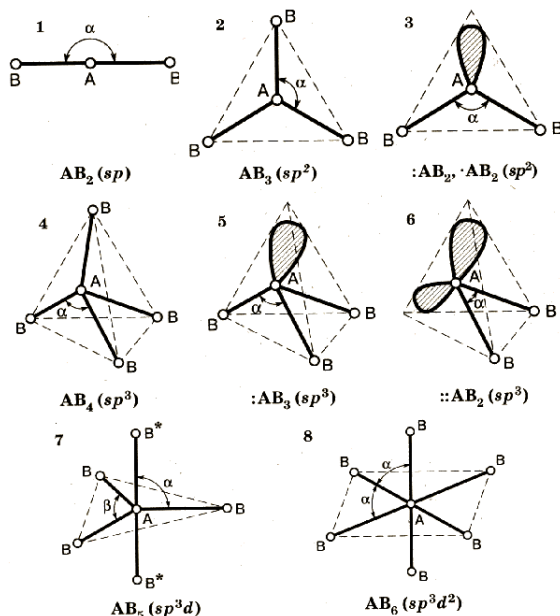


Рис. 4.5. Геометрия молекул по типу гибридизации

В гибридизации участвуют не только связывающие электроны, но и неподеленные электронные пары. Например, молекула воды содержит две ковалентные химические связи между атомом кислорода и двумя атомами водорода (рис.4.6.). Помимо двух пар электронов, общих с атомами водорода, у атома кислорода имеются две пары внешних электронов, не участвующих в образовании связи (неподеленные электронные пары). Все четыре пары электронов занимают определенные области в пространстве вокруг атома кислорода. Поскольку электроны отталкиваются друг от друга, электронные облака располагаются на возможно большем расстоянии друг от друга. При этом в результате гибридизации меняется форма атомных орбиталей, они вытянуты и направлены к вершинам тетраэдра. Поэтому молекула воды имеет угловую форму, а угол между связями кислород-водород равен  $104,5^\circ$ .

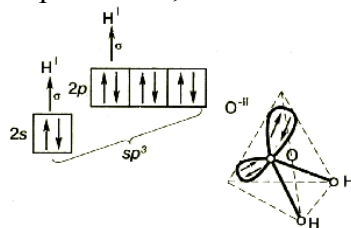


Рис. 4.6. Геометрия молекулы воды

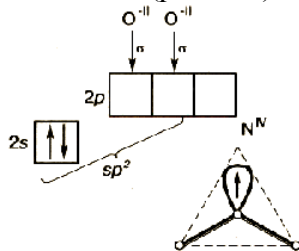
Для предсказания типа гибридизации удобно использовать донорно-акцепторный механизм образования связи: происходит перекрывание пустых орбиталей менее электроотрицательного элемента и орбиталей более электроотрицательного элемента с находящимися на них парами электронов. При составлении электронных конфигураций атомов учитывают их степени окис-

ления – условное число, характеризующее заряд атома в соединении, рассчитанный исходя из предположения ионного строения вещества.

Чтобы определить тип гибридизации и форму химической частицы, поступают следующим образом:

- находят центральный атом и определяют число  $\sigma$ -связей (по числу концевых атомов);
- определяют степени окисления атомов в частице;
- составляют электронную конфигурацию центрального атома в нужной степени окисления;
- если это необходимо, проделывают то же самое для концевых атомов;
- изображают схему распределения валентных электронов центрального атома по орбиталям, при этом, вопреки правилу Гунда, максимально спаривают электроны;
- отмечают орбитали, участвующие в образовании связей с концевыми атомами;
- определяют тип гибридизации, учитывая все орбитали, участвующие в образовании связи, а также неподеленные электроны; если валентных орбиталей недостаточно, используют орбитали последующих энергетических уровней;
- по типу гибридизации определяют геометрию химической частицы.

Наличие  $\pi$ -связей не влияет на тип гибридизации. Однако наличие дополнительного связывания может привести к изменению валентных углов, поскольку электроны кратных связей сильнее отталкиваются друг от друга. По этой причине, например, валентный угол в молекуле  $\text{NO}_2$  ( $sp^2$ -гибридизация) увеличивается от  $120^\circ$  до  $134^\circ$  (рис.4.7.).



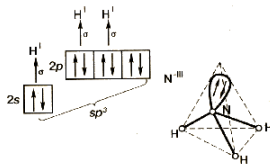
**Рис. 4.7. Геометрия молекулы  $\text{NO}_2$**

Кратность связи азот–кислород в этой молекуле равна 1,5, где единица отвечает одной  $\sigma$ -связи, а 0,5 равно отношению числа орбиталей атома азота, не участвующих в гибридизации (1) к числу оставшихся активных электронных пар у атома кислорода, образующих  $\pi$ -связи (2). Таким образом, наблюдается делокализация  $\pi$ -связей (делокализованные связи – ковалентные связи, кратность которых не может быть выражена целым числом).

В случае  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $sp^3d^2$  гибридизации вершины в многограннике, описывающем геометрию химической частицы, равноценны, и поэтому кратные связи и неподеленные пары электронов могут занимать любые из них. Однако  $sp^3d$ -гибридизации отвечает тригональная бипирамида, в которой валентные углы для атомов, расположенных в основании пирамиды (экваториальной плоскости), равны  $120^\circ$ , а валентные углы с участием атомов, расположенных в вершинах бипирамиды, равны  $90^\circ$ . Эксперимент показывает, что неподеленные электронные пары всегда располагаются в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды. На этом основании делается вывод, что они требуют больше свободного пространства, чем пары электронов, участвующие в образовании связи. Примером частицы с таким расположением неподеленной электронной пары является тетрафторид серы. Если центральный атом одновременно имеет неподеленные пары электронов и образует кратные связи (например, в молекуле  $\text{XeOF}_2$ ), то в случае  $sp^3d$ -гибридизации именно они располагаются в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды.

Идеальная ковалентная связь существует лишь в частицах, состоящих из одинаковых атомов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и т.д.). Если образуется связь между различными атомами, то электронная плотность смещается к одному из ядер атомов, то есть происходит поляризация связи. Характеристикой полярности связи служит ее дипольный момент. Дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов ее химических связей (с учетом наличия неподеленных пар элек-

тронов). Если полярные связи расположены в молекуле симметрично, то положительные и отрицательные заряды компенсируют друг друга, и молекула в целом является неполярной. Так происходит, например, с молекулой диоксида углерода. Многоатомные молекулы с несимметричным расположением полярных связей (и, следовательно, электронной плотности) являются в целом полярными. Это относится, в частности, к молекуле воды. На результирующее значение дипольного момента молекулы может повлиять неподеленная пара электронов. Так, молекулы  $\text{NH}_3$  и  $\text{NF}_3$  имеют тетраэдрическую геометрию с учетом неподеленной пары электронов (рис.4.8.).



**Рис. 4.8. Геометрия молекулы  $\text{NH}_3$**

Степени ионности связей азот –водород и азот –фтор составляют 15 и 19%, соответственно, а их длины - 101 и 137 пм, соответственно. Исходя из этого, можно было бы сделать вывод о большем дипольном моменте  $\text{NF}_3$ . Однако эксперимент показывает обратное. При более точном предсказании дипольного момента следует учитывать направление дипольного момента неподеленной пары. Таким образом, метод ВС имеет следующие преимущества:

1. Соответствие метода химической традиции (молекула состоит из атомов, локализованная связь принадлежит паре атомов).

2. Простота описания сложных молекул с помощью схем ВС и структурных формул.

3. Возможность описания основных типов молекул и взаимодействий, валентности атомов.

Недостатки метода ВС:

1. Громоздкость, неэкономность математического описания.

2. Неверное описание свойств (магнитных, кратности связей, неполное описание геометрии) молекул простыми СВС и необходимость использования в связи с этим искусственных схем.

3. Преувеличение роли локализованных связей.

### 5. Метод молекулярных орбиталей

Расчет строения молекул по методу валентных связей очень сложен. Кроме того, этот метод не рассматривает вклад неспаренных электронов в образование связи.

Установлено, что в процессе образования химической связи в некоторых молекулах определенную роль играют не электронные пары, а отдельные электроны. Это наиболее отчетливо видно на примере ионизированной молекулы водорода  $\text{H}_2^+$ , которая получается при электронной бомбардировке молекулярного водорода. Спектральные исследования показывают, что расстояние между ядрами в этой частице составляет 108 пм, а энергия связи равна 2,65 эВ; таким образом, это довольно прочная частица. Поскольку в  $\text{H}_2^+$  имеется только один электрон, то очевидно, что в данной молекуле осуществляется одноэлектронная связь. Неспаренные электроны имеются во многих многоатомных частицах. К таким частицам относятся свободные радикалы. Свободные радикалы – это частицы, содержащие неспаренные электроны. Непарный электрон в свободных радикалах обозначают точкой около химической формулы, например  $\cdot\text{CH}_3$ . Радикалы обладают высокой реакционной способностью. Неспаренные электроны имеются также в некоторых устойчивых молекулах:  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{O}_2$ .

Строение молекулы кислорода представляет особый интерес для теории химической связи. Атом кислорода имеет два неспаренных электрона, поэтому по методу валентных связей можно было бы ожидать, что при соединении двух атомов  $\text{O}$  сформируются две электронные пары и неспаренных электронов в молекуле  $\text{O}_2$  не будет. Однако исследование магнитных свойств кислорода свидетельствует о том, что в молекуле  $\text{O}_2$  есть два неспаренных электрона. Ряд исследователей предприняли попытки усовершенствовать метод валентных связей и сделать его пригодным для истолкования этих фактов. Однако более плодотворным оказался другой подход к объяснению и расчету ковалентной связи, получивший название **метода молекулярных орбиталей** (сокращенное обозначение – метод МО). Значительный вклад в его разработку внес Р.

Малликен (США). В настоящее время метод МО является лучшим способом квантово-химической трактовки ковалентной связи. Если в расчетах Гейтлера и Лондона используется волновая функция, которая описывает движение обоих электронов в молекуле  $H_2$ , то метод молекулярных орбиталей исходит из волновых функций отдельных электронов. Таким образом, считается, что каждый электрон в молекуле находится на определенной молекулярной орбитали, описываемой соответствующей волновой функцией. Каждой молекулярной орбитали отвечает определенная энергия. На одной молекулярной орбитали могут находиться два электрона с противоположно направленными спинами.

Обычно молекулярные одноэлектронные волновые функции выражают в виде линейных комбинаций волновых функций электронов в атомах, из которых образована молекула. Этот вариант метода МО сокращенно обозначают МО ЛКАО (по начальным буквам слов "линейная комбинация атомных орбиталей"). Таким образом, метод молекулярных орбиталей показывает, что при связывании двух атомов в молекулу реализуются два состояния электрона – две молекулярные орбитали: одна с более низкой энергией  $E_1$ , а другая с более высокой энергией  $E_2$ . Это можно иллюстрировать энергетической диаграммой, представленной на рис. 4.9; такие диаграммы часто используют в методе МО. Квадрат (его часто заменяют кружком) около уровня энергии означает квантовую ячейку – орбиталь, которая может быть занята одним электроном или двумя электронами с противоположно направленными спинами (иногда квантовые ячейки не изображают, а непосредственно на линиях, показывающих уровни энергии, ставят стрелки, символизирующие спин электронов).

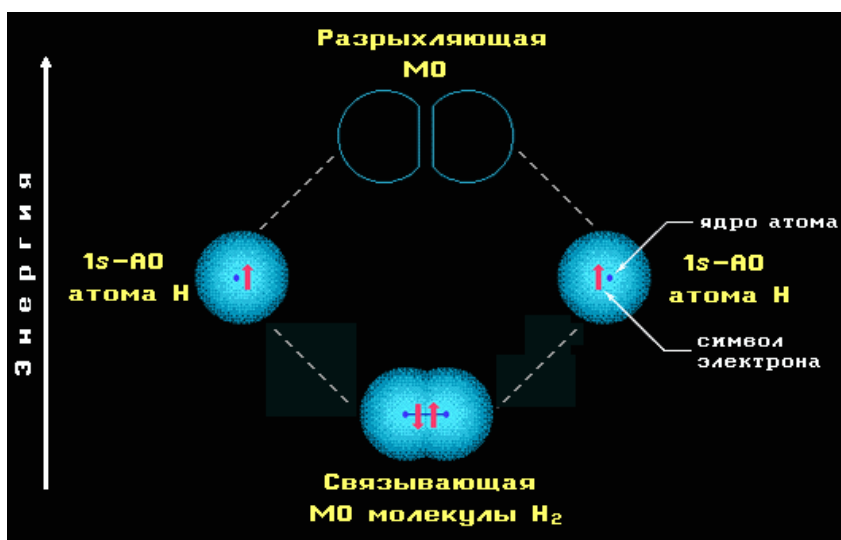
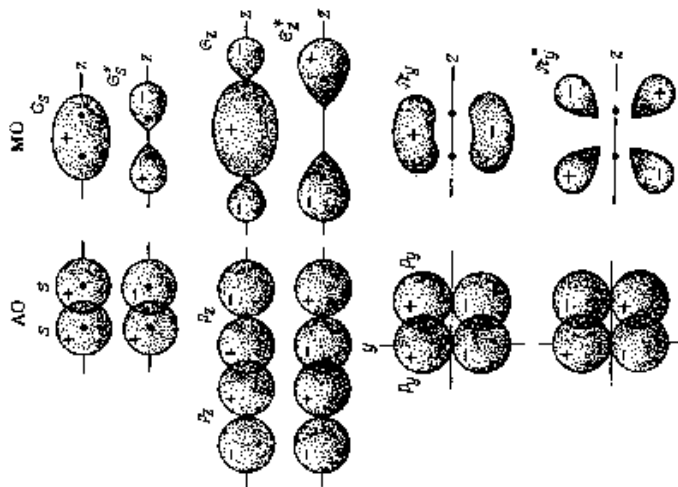


Рис. 4.9. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей (МО) из двух атомных орбиталей (АО).

Поскольку на молекулярной орбитали возможно пребывание как двух, так и одного электрона, метод МО позволяет оценивать вклад в химическую связь не только электронных пар, но и отдельных электронов. Если при образовании молекулы из атомов электрон займет молекулярную орбиталь  $u_1$  с низкой энергией, то полная энергия системы понизится, система перейдет в более устойчивое состояние, т. е. образуется химическая связь. Поэтому орбиталь  $u_1$  называют *связывающей*. Переход электрона на орбиталь  $u_2$  увеличит энергию системы, связь при этом не образуется, наоборот, система станет менее устойчивой. Такую орбиталь называют *разрыхляющей*.

Атомные орбитали могут перекрывать друг друга, как по s-, так и по p-типу, в результате формируются молекулярные s- и p-орбитали. Образование различных молекулярных орбиталей показано схематически на рис. 4.10. Молекулярные s-орбитали, образованные из атомных s-орбиталей, обозначены  $s_\sigma$ ; s-орбитали, полученные из атомных p-орбиталей, обозначены  $s_z$  (для

двухатомных молекул принято считать ось z проходящей через ядра атомов); p-орбитали, образованные из атомных  $p_y$ - и  $p_x$ -орбиталей, обозначены соответственно  $p_y$  и  $p_x$ . Разрыхляющие орбитали отмечают звездочкой  $s_z^*$ ,  $p_y^*$ . Часто МО обозначают также, указывая после букв s или p те АО, из которых образовалась молекулярная орбиталь:  $s_{1s}$ ,  $p_{2p_x}$  и т. д. Эти обозначения более строгие, но они длиннее.



**Рис. 4.10. Схема образования молекулярных орбиталей при перекрытии атомных s- и p-орбиталей («+» и «-» знаки волновой функции).**

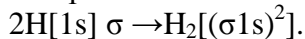
В методе МО гораздо проще, чем в методе ВС, учитывается делокализация электронов. Если для этого в методе ВС приходится применять громоздкое и не отвечающее реальной действительности построение – метод наложения валентных схем, то теория МО в таких случаях просто использует многоцентровые молекулярные орбитали; соответствующие им электронные облака окружают несколько атомов, что обуславливает химическую связь. Такой подход значительно упрощает расчеты. При использовании метода МО ЛКАО электронное строение молекул обычно рассматривают, исходя из определенного, известного из эксперимента расположения атомных ядер. Для системы атомных ядер, мысленно "закрепленной" в равновесных положениях, находят молекулярные орбитали и их уровни энергии. Затем "заселяют" МО электронами, учитывая при этом, что на каждой МО может находиться не более двух электронов. При записи устойчивого (основного) состояния молекулы нужно заполнять электронами все энергетические уровни без пропусков в порядке возрастания энергии, начиная с наиболее низких.

Оценка устойчивости молекулы сводится к определению энергетического баланса, составленного из энергий всех связывающих и разрыхляющих электронов. Ориентировочно можно считать, что один разрыхляющий электрон сводит на нет действие одного связывающего электрона. Можно условно считать, что одинарная связь соответствует наличию в молекуле двух связывающих электронов, действие которых не уничтожено наличием разрыхляющих электронов.

Процесс образования частицы  $H_2^+$  может быть представлен записью:

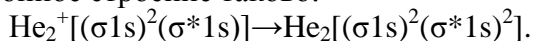


Эта запись означает, что из одной атомной 1s-орбитали образуется связывающая молекулярная  $\sigma$ -орбиталь. Аналогично можно показать процесс образования молекулы  $H_2$ :



В молекуле водорода два электрона занимают связывающую орбиталь, образовавшуюся из двух атомных 1s-орбиталей. Как было отмечено выше, можно условно считать, что два связывающих электрона соответствуют одной химической связи.

Обсудим возможность существования двух необычных молекул гелия –  $He_2^+$  и  $He_2$ . Их электронное строение таково:

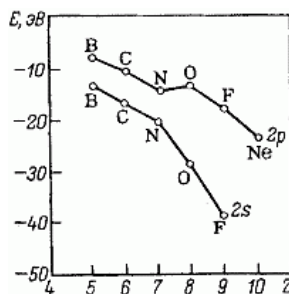


В первой, ионизированной молекуле  $He_2^+$  три 1s-электрона атомов гелия переходят на молекулярные орбитали. Очевидно, что два из них заполняют связывающую  $\sigma_{1s}$ -орбиталь, а третий электрон размещается на разрыхляющей  $\sigma_{1s}^*$ -орбитали. Таким образом, в этой молекуле имеет-

ся два связывающих электрона и один разрыхляющий, в соответствии с приведенным выше правилом такая молекула должна быть устойчивой. Действительно, молекула  $\text{He}_2^+$  существует, хотя она и менее стабильна, чем молекула  $\text{H}_2$ ; энергия связи в  $\text{He}_2^+$  (293 кДж/моль) меньше, чем в  $\text{H}_2$  (436 кДж/моль). В молекуле  $\text{He}_2$  на молекулярных орбиталях должны находиться четыре электрона, которые в атомах были  $1s$ -электронами. Два из них займут связывающую орбиталь и два – разрыхляющую. Поскольку один разрыхляющий электрон компенсирует действие одного связывающего электрона, то молекула  $\text{He}_2$  не может существовать. Таким образом, метод МО, как и метод ВС, указывает на невозможность образования молекулы  $\text{He}_2$ . Далее рассмотрим строение двухатомных молекул, образованных из атомов элементов второго периода. Для этих молекул можно считать, что электроны первого электронного слоя ( $K$  – слой) не принимают участия в образовании химической связи. Они составляют остов, который в записи электронного строения молекулы обозначают буквой  $K$ . Изучение молекулярных спектров показало, что молекулярные орбитали для элементов второго периода располагаются в порядке возрастания энергии следующим образом:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z$$

Значения энергии электронов на орбиталях  $\pi 2p_x$  и  $\pi 2p_y$  близки, и для некоторых молекул ( $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) соотношение между ними обратное приведенному: энергетический уровень  $\pi 2p$  лежит выше  $\sigma 2p$ . Это обусловлено закономерностью изменения энергии  $2s$ - и  $2p$ - электронов с ростом порядкового номера элемента. У атомов  $\text{B}$ ,  $\text{C}$  и  $\text{N}$  энергии  $2s$ - и  $2p$ - электронов довольно близки (рис. 4.11), поэтому в точную волновую функцию  $\sigma 2p_z$  – орбитали молекул, построенных из этих атомов, заметный вклад вносит также атомная  $2s$ - орбиталь. Вклад  $2s$ -орбитали повышает энергию молекулярной орбитали  $\sigma 2p_z$ , так как переход  $2s$ - электрона на эту орбиталь требует затраты энергии. В результате энергия орбитали  $\sigma 2p_z$  становится выше энергии орбиталей  $\pi 2p_x$  и  $\pi 2p_y$ .



**Рис.4.11. Изменение энергии атомных  $2s$ -и  $2p$ -орбиталей для атомов элементов второго периода**

Указанная последовательность определяет порядок заполнения молекулярных орбиталей, а именно, при образовании молекулы электроны располагаются на орбиталях с наиболее низкой энергией. В соответствии с изложенным процесс образования молекулы  $\text{Li}_2$  записывается так:  $2\text{Li} [K2s] \sigma \rightarrow \text{Li}_2 [KK(\sigma_s)^2]$  или  $2\text{Li} (K2s) \sigma \rightarrow \text{Li}_2 [KK(\sigma 2s)^2]$ . В молекуле  $\text{Li}_2$  имеется два связывающих электрона, что соответствует одинарной связи.

Молекула  $\text{Be}_2$  должна иметь электронную конфигурацию  $\text{Be}_2 [KK(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2]$ , согласно которой на молекулярных орбиталях располагаются четыре электрона – по два от каждого атома. В такой молекуле число связывающих и разрыхляющих электронов одинаково, поэтому она должна быть неустойчивой. Как и молекула  $\text{He}_2$ , молекула  $\text{Be}_2$  не обнаружена.

В молекуле  $\text{B}_2$  на ее орбиталях размещается шесть электронов, ее строение выражается так:  $\text{B}_2 [KK(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x) (\pi_y)]$ .

Два электрона в молекуле  $\text{B}_2$  располагаются по одному на орбиталях  $\pi_x$  и  $\pi_y$  с одинаковой энергией, причем спины этих электронов параллельны, т. е. проявляется закономерность, аналогичная правилу Хунда для атомов. Действительно, экспериментальные исследования показывают наличие в данной молекуле двух неспаренных электронов.

В молекуле  $\text{C}_2$  на ее орбиталях находятся восемь электронов; эта молекула имеет конфигурацию:  $\text{C}_2 [KK(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2]$ . В молекуле  $\text{C}_2$  разрыхляющих электронов два, а связывающих

– шесть, избыток связывающих электронов равен четырем, поэтому можно считать, что связь в данной молекуле двойная.

В молекуле  $N_2$  на ее орбиталях размещается 10 электронов. В соответствии с приведенным выше порядком заполнения орбиталей конфигурация молекулы  $N_2$  будет такой:

$N_2 [KK(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_z)^2]$ . В молекуле азота восемь связывающих и два разрыхляющих электрона, т. е. избыток связывающих электронов равен шести, следовательно, в молекуле  $N_2$  имеется тройная связь.

В молекуле  $O_2$  по ее орбиталям распределены 12 электронов; эта молекула имеет следующее строение:  $O_2 [KK(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*) (\pi_y^*)]$ . Как и в молекуле  $B_2$ , в молекуле  $O_2$  два электрона с параллельными спинами занимают по одному две орбитали с одинаковой энергией –  $\pi_x^*$  и  $\pi_y^*$  – орбитали. Таким образом, метод молекулярных орбиталей объясняет наличие в молекуле  $O_2$  двух неспаренных электронов, которые и обуславливают магнитные свойства кислорода. Избыток связывающих электронов в молекуле  $O_2$  равен четырем, следовательно, связь можно считать двойной.

Молекула  $F_2$  характеризуется следующим электронным строением:

$F_2 [KK(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2]$ . В этой молекуле имеется избыток двух связывающих электронов, следовательно, связь в молекуле  $F_2$  одинарная.

Очевидно, что в молекуле  $Ne_2$   $Ne_2 [KK(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2 (\sigma_z^*)^2]$  число разрыхляющих электронов равно числу связывающих электронов, поэтому такая молекула (как и молекула  $He_2$ ) не образуется. Увеличение избытка связывающих электронов ведет к возрастанию прочности связи. Межатомные расстояния уменьшаются от  $Li_2$  к  $N_2$ , что обусловлено ростом заряда ядра и увеличением прочности связи. При переходе от  $N_2$  к  $F_2$  длина связи растет, что обусловлено ослаблением связи.

## ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### Строение атомов. Химическая связь

*Цель:* Формирование представлений о строении атома и корпускулярно-волновой природе электрона и умения прогнозировать химические свойства элементов. Формирование умения прогнозировать химические свойства элементов. Сформировать понимание природы и характерных свойств ковалентной, ионной и металлической связей, а также представление о влиянии гибридизации АО на пространственную структуру молекул. Дать основные понятия метода молекулярных орбиталей (МО).

*Задачи:* • Дать студентам знания о квантовых числах и принципах заполнения электронами атомных орбиталей.

- Уметь писать формулы электронных конфигураций в стационарном и возбужденном состояниях внешних оболочек атомов и ионов  $s$ -  $p$  и  $d$ -элементов.

- Осмыслить периодический закон и понять принципы периодичности изменения свойств элементов.

- Знать особенности ковалентной, ионной и водородной связей.

- Иметь общие представления о методе МО.

### Методика выполнения блочно-модульных заданий

**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по учебным пособиям и лекциям.

**Задание 2.** Написать электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атомов (возбужденное состояние показать графически). Указать все возможные валентные состояния. Хлор.

Ответ. Порядковый номер у атома хлора 17, электронная формула которого  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ . Так как последний электрон находится на  $p$ -подуровне, то хлор относится к электронному  $p$ -семейству. Распределение электронов по квантовым ячейкам у атома хлора в нормальном состоянии:



↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑				
1s <sup>2</sup>		2s <sup>2</sup>		2p <sup>6</sup>		3s <sup>2</sup>		3p <sup>5</sup>		3d			

имеет один неспаренный электрон, валентность равна 1.

Для атома хлора характерно три возбуждённых состояния, которым соответствуют следующие распределение электронов по квантовым ячейкам:

Cl\*...3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup> 3d<sup>1</sup> - имеет три неспаренных электронов и валентность равна 3

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑				
1s <sup>2</sup>		2s <sup>2</sup>		2p <sup>6</sup>		3s <sup>2</sup>		3p <sup>4</sup>		3d <sup>1</sup>			

Cl\*\*...3s<sup>2</sup>3p<sup>3</sup> 3d<sup>2</sup>-имеет пять неспаренных электронов и валентность равна 5

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑			
1s <sup>2</sup>		2s <sup>2</sup>		2p <sup>6</sup>		3s <sup>2</sup>		3p <sup>3</sup>		3d <sup>2</sup>			

Cl\*\*\*...3s<sup>1</sup>3p<sup>3</sup> 3d<sup>3</sup>-имеет семь неспаренных электронов; валентность равна 7

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑		
1s <sup>2</sup>		2s <sup>2</sup>		2p <sup>6</sup>		3s <sup>1</sup>		3p <sup>3</sup>		3d <sup>3</sup>			

Написать электронные формулы ионов: Cl<sup>+</sup>, Cl<sup>+3</sup>, Cl<sup>+5</sup> и составить формулы их оксидов.

Ответ: Cl<sup>+</sup> ... 3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>; Cl<sup>+3</sup> ... 3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>; Cl<sup>+5</sup> ... 3s<sup>2</sup>3p<sup>0</sup>

Формулы их оксидов: Cl<sub>2</sub>O, Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

**Задание 3.** Как изменяется прочность связи Н–Э в ряду NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>?

Ответ. В указанном ряду размеры валентных электронных облаков элементов (N, P, As) возрастают, что приводит к уменьшению степени их перекрывания с электронным облаком атома водорода и к возрастающему удалению области перекрывания от ядра атома соответствующего элемента. Это вызывает ослабление притяжения ядер взаимодействующих атомов, т. е. ослабление связи. К тому же результату приводит возрастающее экранирование ядер рассматриваемых элементов в ряду N, P, As вследствие увеличения числа промежуточных электронных слоев. Таким образом, при переходе от азота к мышьяку прочность связи Н–Э уменьшается.

**Задание 4.** Написать структурную формулу соединения Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и определить по разности ЭО тип химической связи.

Ответ.

Связь считается ионной, если ΔЭО ≥ 1,7; ковалентной полярной, если ΔЭО < 1,7; ковалентной неполярной, если ΔЭО = 0.

В соединении Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> присутствуют следующие типы химической связи:

ионная: Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> → Fe<sup>2+</sup> + 2NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + 2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

ΔЭО(Fe - O) = | 3,5 - 1,64 | = 1,86 > 1,7.

Ковалентная: полярная ΔЭО(S - O) = | 3,5 - 2,44 | = 1,06 < 1,7;

ΔЭО(N - O) = | 3,5 - 3,07 | = 0,43 < 1,7;

ΔЭО(H - O) = | 3,5 - 2,1 | = 1,4 < 1,7;

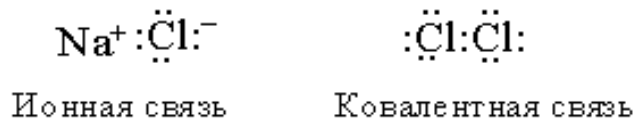
ΔЭО(N - H) = | 2,1 - 3,07 | = 0,97 < 1,7;

ион NH<sub>4</sub><sup>+</sup> образован ковалентной связью по донорно-акцепторному механизму (азот – донор; Н<sup>+</sup> – акцептор).

**Задание 5.** Показать методом ВС механизм образования химической связи и охарактеризовать тип кристаллической решетки в соединениях NaCl и Cl<sub>2</sub>.

Ответ. Ковалентная связь – возникает, когда два атома обобществляют одну (или более) пару электронов. При образовании ковалентной связи атомы удерживаются вместе электростатическим притяжением ядер к общей электронной паре, в отличие от ионной связи, в основе которой лежит электростатическое притяжение между самими ионами. Ковалентные связи обычно обра-

зуются в тех случаях, когда ядра атомов притягивают электроны примерно с одинаковой силой. Такая связь существует, например, в молекуле хлора. Есть удобное правило для определения типа связи между атомами двух элементов: если один элемент находится в левой части периодической таблицы, а другой – в правой, то связь между ними будет ионной. Если валентные электроны обозначить точками, то различие между двумя типами связи станет более наглядным:



Молекула Cl<sub>2</sub> образована по обменному механизму ковалентной неполярной связи, имеет молекулярную кристаллическую решетку. Ионная связь натрия хлорида обуславливает ионную кристаллическую решётку.

**Задание 6.** Какой тип гибридизации в молекуле AlCl<sub>3</sub>?

Ответ. У атома алюминия, вступающего химическую связь, на внешнем энергетическом уровне имеются один s- и два p-электрона, которые участвуют в sp<sup>2</sup>-гибридизации АО орбиталей этого атома.

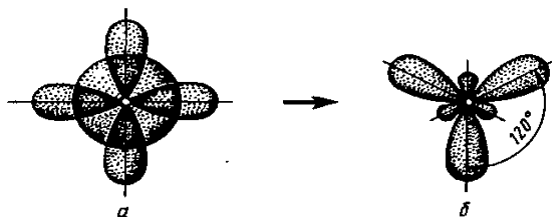
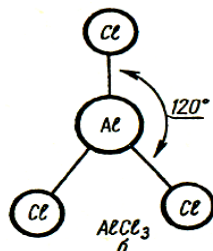


Схема гибридизации атома алюминия.

При sp<sup>2</sup>-гибридизации образуются плоские молекулы с валентными углами 120°. Форма – плоский треугольник.



Конфигурация молекулы AlCl<sub>3</sub>

**Задание 7.** Описать методом молекулярных орбиталей (МО) строение молекулы N<sub>2</sub>.

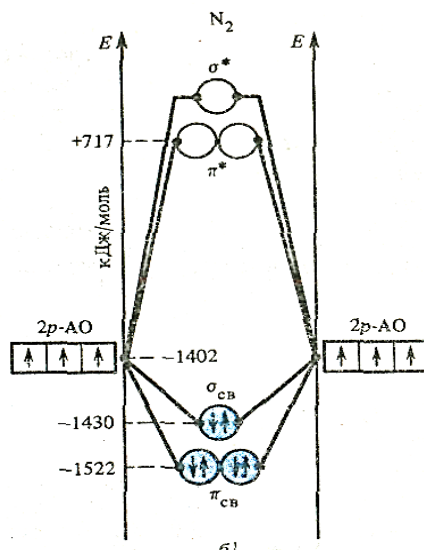
Ответ.

Согласно методу молекулярных орбиталей (ММО) электроны в молекулах распределены по молекулярным орбиталям, которые подобно атомным орбиталям характеризуются определенной энергией и формой. Этот метод создали Малликен и Гунд. В ММО образуется молекулярная орбиталь, за счёт обобществления всех электронов в поле ядер молекулы. Каждому электрону в молекуле соответствует МО. Заполнение молекулярных орбиталей подчиняется правилу Гунда, принципам Паули и принципу «наименьшей энергии». МО – это линейная комбинация (сложения или вычитания) атомных орбиталей, которые образуют молекулу. В зависимости от энергии, различают:

- связывающие МО – E<sub>мо. св.</sub> < E<sub>ао<sub>1</sub></sub> + E<sub>ао<sub>2</sub></sub>
- разрыхляющие МО – E<sub>мо\*</sub> > E<sub>ао<sub>1</sub></sub> + E<sub>ао<sub>2</sub></sub>.

Число молекулярных орбиталей (св.,\*) равно сумме всех атомных орбиталей.

Порядок связи (кратность) – это половина разности между связывающими и разрыхляющими орбиталями: K(пс) = (N<sub>св.</sub> – N<sub>\*</sub>)/2. Чем больше кратность связи, тем прочнее связь и больше её энергия диссоциации. Если на МО N<sub>2</sub> находятся все спаренные электроны, то молекула обладает диамагнитными свойствами (рис.4.12).



**Рис. 4. 12. Энергетическая схема образования молекулы N<sub>2</sub>**

Электронная конфигурация молекулы азота имеет формулу N<sub>2</sub> [K(σ2s)<sup>2</sup>(σ\*2s)<sup>2</sup>(π2p<sub>y</sub>)<sup>2</sup>(π2p<sub>z</sub>)<sup>2</sup>(π2p<sub>x</sub>)<sup>2</sup>] Кратность связи равна 6-0=3

### Вариант 1

1. Принцип Паули и емкость электронных оболочек. Правило Гунда, принцип наименьшей энергии. Порядок заполнения атомных орбиталей. Правило Клечковского. Строение электронных оболочек атомов химических элементов. Возбужденное состояние атома.
2. Записать последовательность заполнения АО и электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атома (возбужденное состояние показать графически): <sup>26</sup>Fe. Указать значения квантовых чисел для последнего электрона атома в стационарном состоянии. Написать электронные формулы ионов: Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Fe<sup>+6</sup> и составить формулы их оксидов.
3. Электроотрицательность. Как изменяется этот показатель в ряду Sb, As, P?
4. Написать структурную формулу соединения K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и определить по разности ЭО тип химической связи.
5. Показать методом ВС механизм образования химической связи и охарактеризовать тип кристаллической решетки в молекуле H<sub>2</sub>.
6. Определите тип гибридизации центрального атома в NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Дать полный ответ.
7. Описать методом МО строение молекулы F<sub>2</sub>.

### Вариант 2

1. Первые модели строения атома. Основные положения теории Бора.
2. Записать последовательность заполнения АО и электронные формулы стационарного и возбужденного состояний атома (возбужденное состояние показать графически): <sup>16</sup>S. Указать значения квантовых чисел для последнего электрона атома в стационарном состоянии. Написать электронные формулы ионов: S<sup>+2</sup>, S<sup>+4</sup>, S<sup>+6</sup> и составить формулы их оксидов.
3. Энергия ионизации. Как изменяется этот показатель в ряду H, Li, Na, K?
4. Написать структурную формулу соединения Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и определить по разности ЭО тип химической связи.
5. Показать методом ВС механизм образования химической связи и охарактеризовать тип кристаллической решетки в соединении HCl.
6. Определите тип гибридизации центрального атома в SbCl<sub>5</sub>. Дать полный ответ.
7. Описать методом МО строение молекулы O<sub>2</sub>.

### Вариант 3

1. s, p, d, f - орбитали; их конфигурация и расположение в пространстве. Понятие об энергетическом уровне, подуровне, электронном слое, электронной оболочке, атомной орбитали (АО).
2. Записать последовательность заполнения АО и электронные формулы стационарного и

возбужденного состояний атома (возбужденное состояние показать графически):  ${}^{35}\text{Br}$ . Указать значения квантовых чисел для последнего электрона атома в стационарном состоянии. Написать электронные формулы ионов:  $\text{Br}^{+1}$ ,  $\text{Br}^{+3}$ ,  $\text{Br}^{-}$  и составить формулы их оксидов.

3. Написать структурную формулу соединения  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и определить по разности ЭО тип химической связи.

4. Показать методом ВС механизм образования химической связи и охарактеризовать тип кристаллической решетки в молекуле  $\text{CH}_4$ .

5. Энергия сродства к электрону. Как изменяется этот показатель в ряду  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Cl}$ ?

6. Определите тип гибридизации центрального атома в  $\text{NH}_4^+$ . Дать полный ответ.

7. Описать методом МО строение частицы  $\text{CN}^-$ .

## БЛОК №2.

### ”КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА”

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Определение комплексных соединений, основные положения координационной теории Вернера. Состав комплексных соединений. Внешняя и внутренняя координационные сферы. Комплексообразователь, лиганды, координационное число.

2. Классификация комплексных соединений. Катионные, анионные и нейтральные комплексы. Номенклатура комплексных соединений.

3. Типичные комплексообразователи. Факторы, определяющие способность атомов и ионов выступать в роли комплексообразователей. Координационное число комплексообразователя и факторы, определяющие его.

4. Типичные лиганды. Молекулы и ионы в качестве лигандов. Факторы, определяющие их способность выступать в роли лигандов. Моно- и полидентатные лиганды.

5. Химическая связь в комплексных соединениях: метод валентных связей, теория кристаллического поля. Сочетание электростатического и ковалентного взаимодействия центрального атома (иона) с лигандами.

6. Основные положения теории кристаллического поля и теории поля лигандов. Понятие о высоко- и низкоспиновых комплексах. Спектрохимический ряд лигандов.

7. Пространственная конфигурация комплексных ионов. Гибридизация атомных орбиталей комплексообразователя и пространственная конфигурация комплексного иона. Изометрия.

8. Устойчивость комплексных соединений в растворах. Первичная и вторичная диссоциация комплексных соединений. Константы нестойкости и константы устойчивости. Факторы, определяющие устойчивость комплексных ионов в растворе.

9. Классификация химических реакций. Гомогенные и гетерогенные химические реакции.

10. Химическая кинетика. Скорость химической реакции и основные факторы, влияющие на нее (природа реагирующих веществ, их концентрация, температура, катализаторы).

11. Закон действующих масс. Константа скорости химической реакции.

12. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа. Температурный коэффициент скорости.

13. Энергия активации. Факторы, определяющие величину энергии активации. Энергия активации и скорость реакции. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и тепловой эффект реакции.

14. Влияние катализаторов на скорость химической реакции. Гомогенные и гетерогенные каталитические реакции. Влияние катализаторов на константу скорости реакции и энергию активации реакции.

15. Ферменты. Каталитические яды. Ингибиторы.

16. Обратимые и необратимые химические реакции. Химическое равновесие. Константа химического равновесия и факторы, определяющие ее величину.

17. Сдвиг химического равновесия. Принцип Ле-Шателье. Значение химического равновесия в природе.

**Типовые контрольные задания блоков и модулей**  
**Модуль №1.**  
**Блок №2 "Комплексные соединения. Химическая кинетика"**

**ЧАСТЬ А (4-5)**

1. Определение комплексных соединений, основные положения координационной теории Вернера.
2. Определить степень окисления комплексообразователя:  $[\text{AuCl}_4]^-$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .
3. Получить и назвать комплексное соединение  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ . Характеристика комплексного соединения (структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости суммарной диссоциации комплексного иона)

**ЧАСТЬ В (6-7)**

4. Закон действующих масс. Константа скорости химической реакции.
5. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:  
$$\{\text{Na}_2\text{SO}_3\} + 2\{\text{HCl}\} \rightarrow 2\{\text{NaCl}\} + \{\text{H}_2\text{O}\} + \{\text{SO}_2\}.$$

Как изменится скорость реакции, если температуру уменьшить на  $30^\circ\text{C}$  ( $\gamma=3$ )?

6. Записать выражение константы равновесия для реакции  $2(\text{SO}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{SO}_3)$ ,  $\Delta\text{H} < 0$  и определить смещение равновесия при понижении давления.

**ЧАСТЬ С (8-10)**

7. Указать тип гибридизации АО комплексообразователя в ионе  $[\text{BF}_4]^-$  и определить его геометрию, магнитные свойства, спиновость и окраску раствора.
8. В системе  $(\text{CO}) + (\text{Cl}_2) \rightleftharpoons (\text{COCl}_2)$  равновесные концентрации реагирующих веществ (моль/л):  $[\text{CO}] = 0,02$ ;  $[\text{Cl}_2] = 0,5$ ;  $[\text{COCl}_2] = 1,2$ . Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации  $\text{Cl}_2$  и  $\text{CO}$ .

**ЛЕКЦИЯ № 5. "Комплексные соединения"**

План.

1. Состав и структура комплексного иона (КИ). Основные положения координационной теории
2. Классификация и номенклатура комплексных соединений комплексных соединений.
3. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений.
4. Образование и разрушение комплексов
5. Строение и геометрия комплексного иона с точки зрения МВС.
6. Теория кристаллического поля (ТКП)

**1. Состав и структура комплексного иона (КИ).**  
**Основные положения координационной теории**

Наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ представляют комплексные, или координационные соединения (КС). В живых организмах присутствуют комплексные соединения биогенных металлов (Fe, Cu, Zn, Co и др.) с белками, витаминами и другими веществами, играющими роль ферментов или выполняющими специфические функции в обмене веществ.

В процессе изучения этой темы необходимо составить четкое представление о механизме донорно-акцепторной связи и особенностях координационных соединений, их пространственной структуре и устойчивости, типах лигандов, а также о той роли, которую играют минеральные, органические и органо-минеральные комплексные соединения. Необходимо уметь рассчитывать координационное число иона-комплексообразователя и заряд комплексного иона, а также составлять уравнения реакций образования и диссоциации комплексных соединений.

Комплексных соединений известно значительно больше, чем всех других неорганических веществ. Они находят практическое применение в самых различных областях. Велика роль комплексов в биологических процессах. Так, комплексными соединениями являются гемоглобин (комплексобразователь  $\text{Fe}^{2+}$ ) и хлорофилл (комплексобразователь  $\text{Mg}^{2+}$ ), без которых невозможна жизнь высших животных и растений.

Среди комплексных соединений имеются кислоты, основания и соли; есть также вещества, не диссоциирующие на ионы, т. е. неэлектролиты. Вот несколько примеров:

Кислоты	Основания	Соли	Неэлектролиты
$\text{H}[\text{AuCl}_4]$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

Комплексообразование особенно характерно для переходных металлов, в частности, очень много комплексов известно для  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и элементов VIII группы периодической системы.

В последнее время в научной литературе наряду с термином комплексные соединения часто употребляется тождественный ему термин координационные соединения. Процесс образования комплексных соединений называют процессом *комплексообразования*.

Комплексными называются соединения, в узлах кристаллических решеток которых находятся комплексные частицы, способные к существованию в растворах. Эти частицы образованы за счет координации электронодефицитным атомом или катионом (акцепторы электронов) электронейтральных частиц или анионов (доноры электронов).

Состав, строение и свойства соединений, которые позднее назвали комплексными (или координационными), в свое время не вписывались в сложившиеся представления химической теории. Так, некоторые вещества, способные к самостоятельному существованию, оказались способными соединяться друг с другом, хотя валентные возможности атомов, казалось, уже исчерпаны. Например,  $\text{FeF}_3$  и  $\text{KF}$  способны образовать соединение состава  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{KF}$ , а  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{NH}_3$  - соединение  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . Причем, если ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в растворах  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{FeF}_3$ , соответственно, легко обнаружить с помощью реакций обмена (например, действием щелочи), то в приведенных выше их «комплексах» наличие  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  тем же способом не обнаруживается.

Были непонятными, с позиций обычных обменных реакций, некоторые ионно-молекулярные взаимодействия. Так, при добавлении концентрированной соляной кислоты к голубому раствору  $\text{CuSO}_4$  окраска его менялась на зеленую. Розовый раствор  $\text{CoCl}_2$  при его выпаривании становился синим без добавления каких-либо реактивов. – Какие «слабые электролиты» при этом образовались? Более того, оказались возможными реакции, прямо противоположные «привычным» обменным взаимодействиям. Например, при смешивании  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и аммиака, осадок не образовывался, а растворялся, и вместо двух слабых оснований получалась щелочь.

И, наконец, были получены вещества одинакового состава, но разного строения – изомеры. Ранее свойство изомерии было известно только для органических соединений.

Систематизировать и осмыслить перечисленные выше свойства и явления в течение более чем 100 лет пытались многие ученые, но наиболее полно это удалось сделать швейцарскому химику А.Вернеру (за что впоследствии ему была присуждена Нобелевская премия).

### **Основные положения координационной теории**

Согласно теории А.Вернера отличительной особенностью координационных соединений является наличие центрального атома (иона) металла, который называют **комплексобразователем**. Типичные комплексобразователи – катионы металлов побочных подгрупп:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др.

В ближайшем окружении центрального атома располагаются ковалентно с ним связанные анионы кислот или электронейтральные молекулы, которые называют **лигандами**. Типичные лиганды – анионы кислот (галогенид-ионы,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ), молекулы  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.

Совокупность иона металла и окружающих его лигандов была названа Вернером *внутренней сферой комплекса*. В формулах координационных соединений ее заключают в квадратные скобки. Все, что находится за квадратными скобками, составляет *внешнюю сферу*.

Число связей, образуемых центральным атомом с лигандами, называют его **координационным числом (КЧ)**, а число связей, образуемых одним лигандом с центральным атомом называют **дентатностью** лиганда. КЧ центрального атома – сложная функция, зависящая от размера и заряда центрального атома и лигандов, но оно обычно в 2 раза больше заряда комплексообразователя; уточнить его, также как и наиболее характерные для него лиганды можно с помощью справочника.

Примеры монодентатных лигандов:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

К числу бидентатных лигандов относится  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  – этилендиамин, оксалат- и карбонат- ионы.

Примером полидентатных лигандов может служить этилендиаминтетраацетат-ион (ЭДТА).

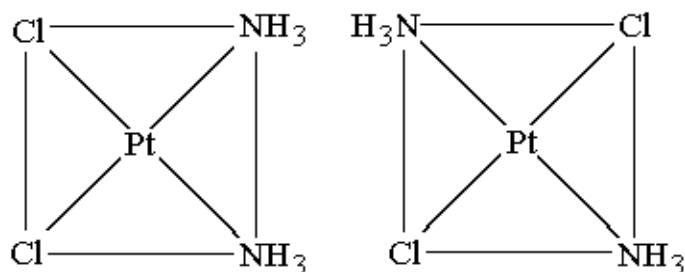
Центральный атом с координированными вокруг него лигандами образуют **внутреннюю сферу** комплекса. При написании полной формулы комплекса внутреннюю сферу выделяют квадратными скобками.

**Заряд внутренней сферы** равен алгебраической сумме зарядов центрального атома и всех лигандов. Например:  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$

Если заряд внутренней сферы не равен нулю, то имеется **внешняя сфера**, состоящая из ионов с противоположным знаком (эти ионы могут быть также комплексными). Последовательность записи формулы комплекса определяется зарядами внешней и внутренней сфер: сначала пишут катион, затем – анион. Например:  $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2(\text{SO}_4)$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ . Внутренняя сфера комплекса может быть смешанной (включать не одинаковые, а разные лиганды):  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ .

Изомерия комплексных соединений проявляется в существовании соединений с одинаковым составом, но различным строением, вследствие чего эти соединения обладают разными свойствами.

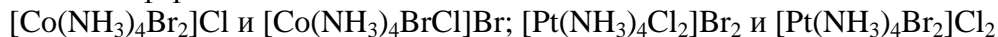
Геометрические (или цис-, транс-) изомеры  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$



Цис- или транс- изомерия возможна для комплексов со смешанной внутренней сферой квадратного или октаэдрического строения и обусловлена различным пространственным расположением пары одинаковых лигандов относительно центрального атома. Если одинаковые лиганды располагаются в соседних вершинах квадрата или октаэдра, то такой изомер называется цис-изомером, если в противоположных – транс-изомером.

Гидратные изомеры различаются распределением молекул воды между внутренней и внешней сферами:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ионизационные изомеры различаются распределением лигандов - анионов между внутренней и внешней сферами:



Координационная изомерия возможна для комплексных соединений, у которых и катион и анион комплексные, и обусловлена переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6] \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

За сравнительно короткий срок химия координационных соединений из узкой области, занимающейся изучением "экзотических" веществ, выросла в наиболее быстро развивающуюся область химии, являющейся связующим звеном между неорганической, органической, аналитической, физической и биологической химией.

Комплексные соединения имеют и важное прикладное значение. Многие из них обладают низкой растворимостью, высокой прочностью, яркой окраской, поэтому реакции комплексообразования весьма ценны для качественного обнаружения ионов. Пионерами в этой области были русские ученые М.А. Ильинский и Л.Л. Чугаев.

В настоящее время более 30% всех реакций, используемых в качественном анализе, основаны на комплексообразовании. Существует метод объемного анализа - комплексонометрия, основанный на применении в качестве титрантов растворов поликарбонатов аминокислот, носящих общее название комплексоны.

Комплексообразование осуществляется во многих процессах, протекающих в живых организмах. В виде аквакомплексов находятся в крови, лимфе и тканевых жидкостях ионы щелочных и щелочноземельных металлов, выполняющих в организмах важные и многообразные физиологические функции. Что касается ионов d-элементов, то вследствие высокой комплексообразующей способности они находятся в организмах исключительно в виде комплексов с белками и входят в состав хромпротеидов, ферментов, витаминов и др. жизненно важных соединений.

Важнейшим хромпротеидом является гемоглобин, представляющий комплекс железа II - гем, соединенный с белком глобином. На способности гемоглобина обратимо присоединять кислород основан транспорт кислорода из легких в ткани.

## 2. Классификация и номенклатура комплексных соединений КС.

Классификация комплексов

а) классификация по заряду внутренней сферы

Как отмечалось ранее, заряд внутренней сферы комплекса равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Если этот заряд положительный, то комплекс относят к катионным, если отрицательный – к анионным, если нулевой – к неэлектролитам.

Примеры:

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ ;  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$  – катионные комплексы,

$\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ ,  $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$  – анионные комплексы,

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$  – комплексные неэлектролиты.

б) классификация по типу лигандов

– аминокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются молекулы аммиака или другие амины:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Pt}(\text{en})_3]\text{Cl}_4$  (en – этилендиамин  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ).

– аквакомплексы – комплексы, в которых лигандами являются молекулы воды:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

– гидроксокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются гидроксид-ионы:  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ .

– ацидокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются анионы кислот:  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Существуют также смешанные комплексы, в состав внутренней сферы которых входят различные типы лигандов.

### Номенклатура комплексных соединений

Название комплексного соединения, как и название соли, начинают с названия аниона, за которым следует название катиона в родительном падеже. Для того чтобы освоить номенклатуру комплексных соединений, необходимо научиться правильно называть комплексные анионы и катионы.

Название комплексного иона (или электронейтральной комплексной частицы) начинают с указания числа лигандов и их типа. Число лигандов указывают греческими числительными: 1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта.

Названия наиболее распространенных лигандов:  $\text{F}^-$  – фторо-;  $\text{Cl}^-$  – хлоро-;  $\text{Br}^-$  – бром-;  $\text{I}^-$  – йодо;  $\text{OH}^-$  – гидроксо-;  $\text{SO}_3^{2-}$  – сульфито-;  $\text{NO}_2^-$  – нитро-;  $\text{NH}_3$  – аммин-;  $\text{CN}^-$  – циано-;  $\text{H}_2\text{O}$  – аква-.

Если комплексная частица – анион, то к названию лигандов (которые называют справа налево) добавляется корень латинского названия элемента-комплексообразователя и окончание



«-ат».

Если в состав внутренней сферы комплекса входят в качестве лигандов и молекулы, и анионы, то в первую очередь называют анионы (с окончанием на «-о»), а затем молекулы. Если для комплексообразователя возможно несколько степеней окисления, то ее указывают в круглых скобках римской цифрой.

Примеры:  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  – тетрагидроксоалюминат натрия

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферрат (III) калия

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферрат (II) калия

$\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  – дицианоаурат (I) натрия

$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  – тетрахлородиаминоплатинат (II) калия

Если комплекс катионного типа, то используют русское название (в родительном падеже) элемента-комплексообразователя:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  – хлорид диаминосеребра (I)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  – хлорид дихлоротетраамминплатины (IV)

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

При составлении названия электронейтрального комплекса используют русское название комплексообразователя в именительном падеже:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$  – трифторотриаквахром (III)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$  – хлориднитротриамминкобальт (III)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]$  – дибромтетраамминплатина (II)

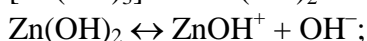
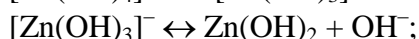
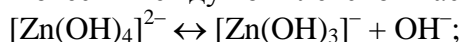
### 3. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений

Как отмечалось ранее, химическая связь между внешней и внутренней сферами комплекса – ионная, а связи центрального атома с лигандами внутренней сферы – ковалентные. Вследствие этой особенности комплексные соединения диссоциируют двояко:

На ионы внешней сферы и комплексный ион диссоциирует как *сильный электролит*, и такую диссоциацию называют *первичной* диссоциацией комплексного соединения:



Диссоциация внутренней сферы комплексного соединения протекает по *типу слабого электролита*, причем ступенчато; этот процесс называется *вторичной* диссоциацией комплексного соединения. Таким образом, вторичная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами:



Диссоциация комплексных ионов, как и диссоциация других слабых электролитов, характеризуется константой равновесия. В рассматриваемом случае константа равновесия называется *константой нестойкости* комплексного соединения. Чем менее устойчив комплекс, тем больше его константа нестойкости. Каждой ступени вторичной диссоциации соответствует своя константа нестойкости:

$$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_3]^- + \text{OH}^- \quad K_4 = \frac{c(\text{Zn}(\text{OH})_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-})}$$

$$[\text{Zn}(\text{OH})_3]^- \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \quad K_3 = \frac{c(\text{Zn}(\text{OH})_2) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{Zn}(\text{OH})_3^-)}$$

$$\text{Zn}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{ZnOH}^+ + \text{OH}^- \quad K_2 = \frac{c(\text{ZnOH}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{Zn}(\text{OH})_2)}$$

$$\text{ZnOH}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \quad K_1 = \frac{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{ZnOH}^+)}$$

Суммарному процессу  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$  соответствует общая константа нестойкости  $K_{\text{общ}} = \frac{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^4(\text{OH}^-)}{c(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-})}$ .

Очевидно, что  $K_{\text{общ}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$ . Величина, обратная константе нестойкости, называется *константой устойчивости комплекса*:  $K_{\text{общ. уст.}} = 1/K_{\text{общ. нест.}}$ .

$K_{1 \text{ уст.}} = 1/K_{1 \text{ нест.}}$ ;  $K_{2 \text{ уст.}} = 1/K_{2 \text{ нест.}}$ ;  $K_{3 \text{ уст.}} = 1/K_{3 \text{ нест.}}$ ;  $K_{4 \text{ уст.}} = 1/K_{4 \text{ нест.}}$ .

Чем более устойчив комплекс, тем больше константа устойчивости. Константы нестойкости и устойчивости приводят в справочниках. С помощью справочных таблиц можно определить, какие комплексы наиболее характерны для заданных катионов, а также уточнить координационное число комплексообразователя (по числу ступенчатых констант). Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплекс.

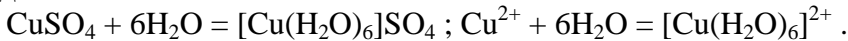
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \leftrightarrow 2\text{CN}^- + \text{Ag}^+$ .

Выражение константы нестойкости комплексного иона:

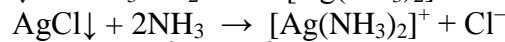
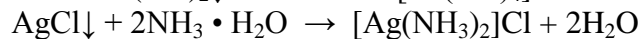
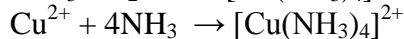
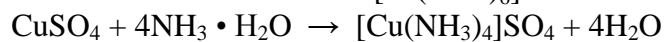
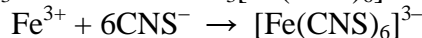
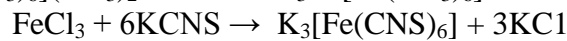
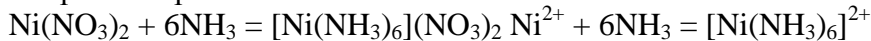
$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1,4 \cdot 10^{-20}$$

#### 4. Образование и разрушение комплексов

Аквакомплексы образуются при растворении большинства «простых» солей металлов в воде:

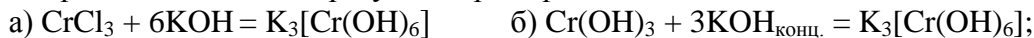


Соединения многих d-элементов способны взаимодействовать с аммиаком или его водным раствором с образованием аминокомплексов:

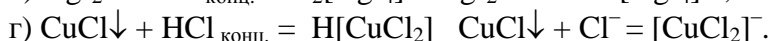
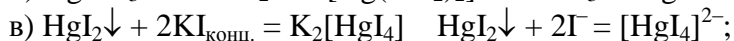
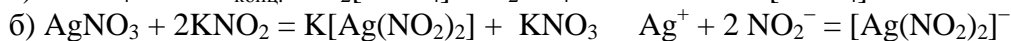
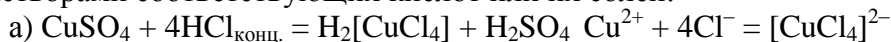


Примечание: амиачные комплексы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  не существуют и не образуются в водных растворах. При действии на соли железа аммиаком выделяются малорастворимые гидроксиды. Эту особенность часто используют для разделения железа и других металлов, способных образовать растворимые аминокомплексы.

Гидроксокомплексы образуют *амфотерные* металлы:



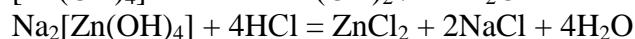
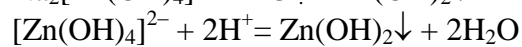
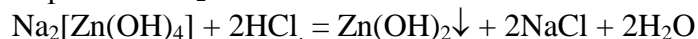
Ацидокомплексы можно получить в результате реакции соединений d-элементов с растворами соответствующих кислот или их солей:



Вследствие того, что комплексный ион относится к слабым электролитам, для его разрушения необходимо, чтобы в качестве продукта реакции образовался ещё более слабый (или малорастворимый) электролит. Строго говоря, большинство таких превращений относится к равновесным. Вследствие этого без количественной характеристики конкурирующих реакций (константы ионно-молекулярного равновесия) определить преимущественное направление реакции довольно сложно.

В то же время, некоторые из этих протекают практически необратимо и прогнозируются на

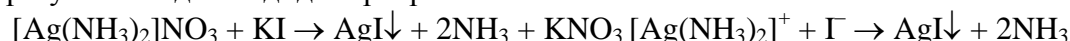
качественном уровне. Например, все гидроксокомплексы легко разрушаются при добавлении кислот, вследствие связывания лигандов (ионов  $\text{OH}^-$ ) с ионами  $\text{H}^+$  с образованием слабейшего электролита –  $\text{H}_2\text{O}$ .



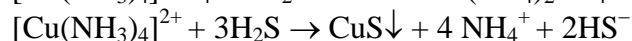
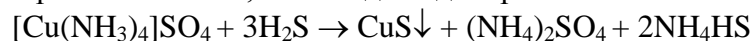
Большинство амминокомплексов d- металлов 4 периода разрушается при добавлении избытка кислот; при этом ионы  $\text{H}^+$  связывают молекулы  $\text{NH}_3$ , образуя более слабый электролит – ионы  $[\text{NH}_4]^+$  ( $K_{\text{нест.} [\text{NH}_4]^+} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ).



Комплекс можно также разрушить, связав ионы внутренней сферы в малорастворимое соединение. Так, при добавлении иодида калия к раствору нитрата диаминсеребра (I) образуется осадок иодида серебра:

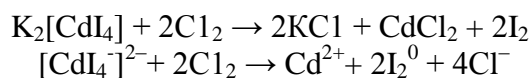


Возможно комбинированное разрушение комплекса вследствие более прочного связывания и центрального атома, и лигандов одновременно:

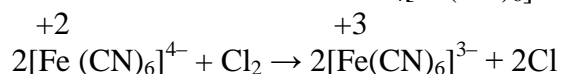
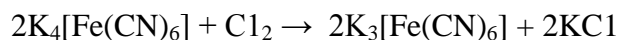


Разрушение или трансформация комплексного соединения в результате окислительно-восстановительных превращений:

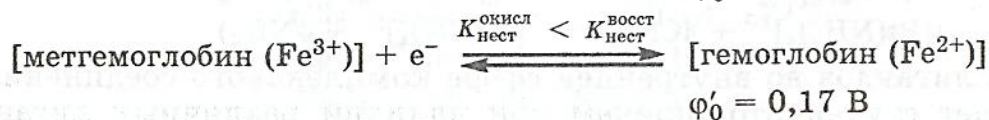
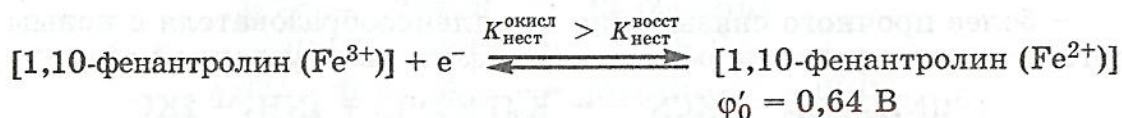
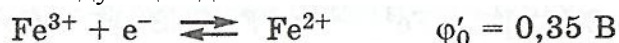
- лиганда:



- комплексообразователя:

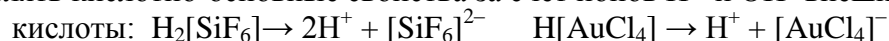


Процесс комплексообразования сильно влияет на величины восстановительных потенциалов катионов d-металлов. Если восстановленная форма катиона металла образует с данным лигандом более устойчивый комплекс, чем его окисленная форма, то потенциал возрастает. Снижение потенциала происходит, когда более устойчивый комплекс образует окисленная форма. Иллюстрацией сказанному являются следующие данные.



Эти особенности окислительно-восстановительных свойств ионов "металлов жизни" в биоконплексах очень важны для понимания биохимических процессов, протекающих при их участии.

Кислотно-основные свойства комплексных соединений. Комплексные соединения могут проявлять кислотно-основные свойства за счет ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  внешней сферы:

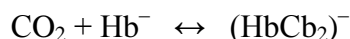


основания:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{OH}^-$  и, кроме того, за счет диссоциации их лигандов. Последнее особенно характерно для природных комплексов, содержащих белки, которые,

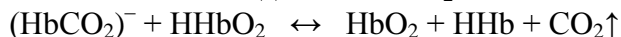
как известно, являются амфолитами. Например, гемоглобин (Hb) или оксигемоглобин (HbO<sub>2</sub>) проявляют кислотные свойства за счет кислотных групп белка глобина, являющегося лигандом



В то же время анион гемоглобина за счет аминокрупп белка глобина проявляет основные свойства и поэтому связывает кислотный оксид CO<sub>2</sub> с образованием аниона карбаминогемоглобина (HbCO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>:



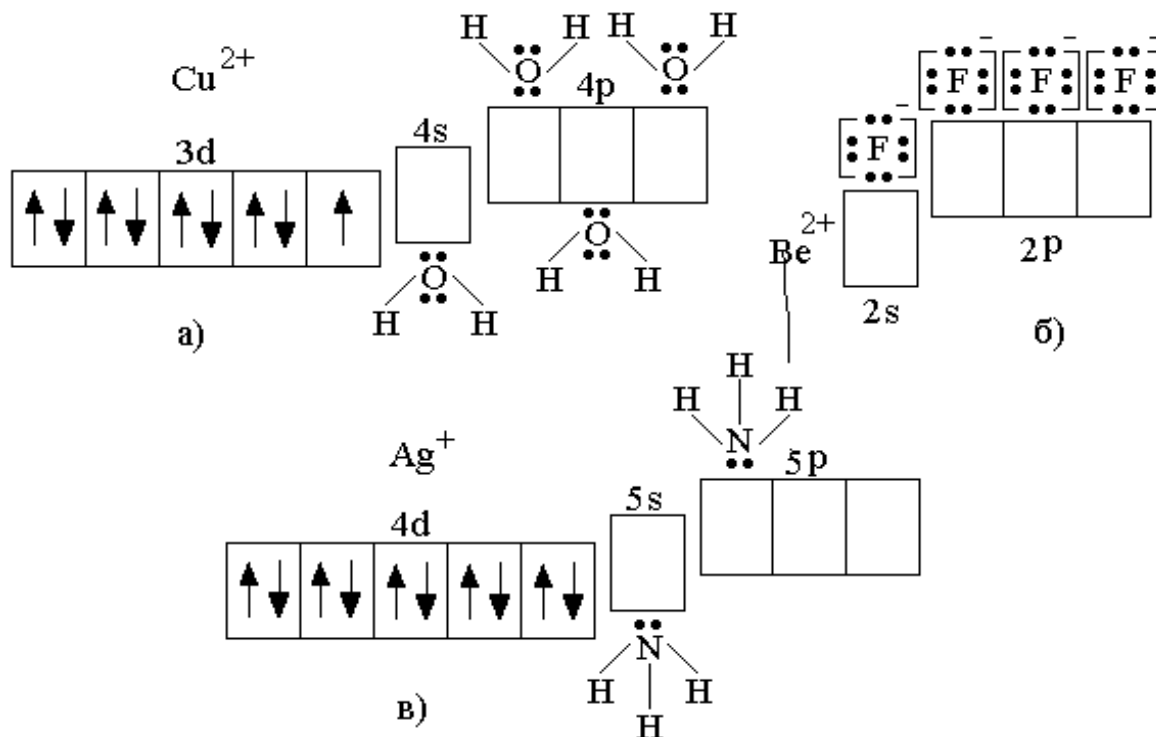
С помощью этого соединения CO<sub>2</sub> транспортируется из тканей в легкие, где, вступая в реакцию с более сильной кислотой оксигемоглобином, превращается в слабую нестойкую кислоту HbCO<sub>2</sub>, распадающуюся на гемоглобин с выделением CO<sub>2</sub>:



Кислотно-основные свойства лигандов, связанных с комплексообразователем, часто выражены более ярко, чем кислотно-основные свойства свободных лигандов.

### 5. Строение и геометрия комплексного иона с точки зрения МВС.

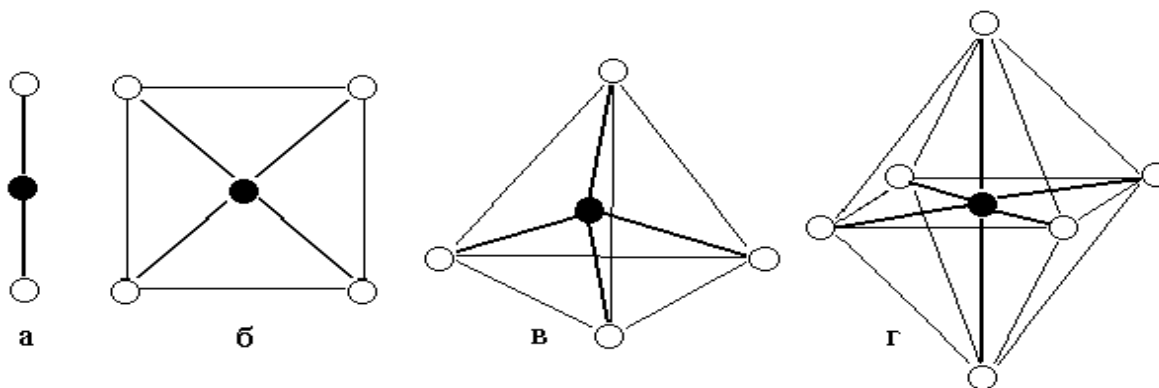
В представлениях МВС ковалентные химические связи внутренней сферы, между центральным атомом и лигандами, образуются по донорно-акцепторному механизму, в результате перекрывания вакантных валентных орбиталей комплексообразователя с орбиталями лигандов, имеющих неподеленные электронные пары (рис. 5.1.).



**Рис.5.1. Схемы донорно-акцепторного взаимодействия при образовании комплексных ионов:**



Пространственная геометрия внутренней сферы комплексов определяется валентными орбиталями центрального атома (комплексообразователя). Так, например, из рис. 13 видно, что в образовании [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> задействованы две орбитали Ag<sup>+</sup>, одна из них *s*- , другая – *p*-орбиталь. Для того, чтобы связи с NH<sub>3</sub> были равными по энергии, необходима *sp*-гибридизация этих орбиталей, вследствие этого ион Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> имеет линейное строение. При образовании [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> задействованы четыре вакантные орбитали цинка, одна *s*- типа и три – *p* – типа. Для равноценности образуемых связей необходима *sp<sup>3</sup>* – гибридизация, вследствие этого ион должен иметь тетраэдрическую геометрию(рис.5.2.).



**Рис. 5.2. Геометрия комплексных ионов:**

- а) координационное число комплексообразователя равно 2;**  
**б) и в) координационное число комплексообразователя равно 4;**  
**г) координационное число комплексообразователя равно 6**

Однако есть некоторые особенности применения МВС к координационным соединениям. Например, исходя из строения валентного уровня иона  $\text{Fe}^{3+}$ , можно предположить, что в образовании комплексов  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  и  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$  будут задействованы одна  $s$ -орбиталь, три  $p$ -орбитали и две  $d$ -орбитали. Тип гибридизации –  $sp^3d^2$  и, соответственно, структура комплексов – октаэдр. Кроме того, можно предположить, что при наличии неспаренных электронов  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$  эти комплексы должны быть парамагнитными. На самом деле и  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , и  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$  имеют октаэдрическую структуру и оба – парамагнитные. Однако, магнетизм  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  соответствует наличию пяти неспаренных электронов, а  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$  – только одного. Как это можно объяснить в рамках МВС?

Если в образовании связей с лигандами участвуют орбитали только внешнего валентного уровня центрального атома, то такие комплексы называют внешнеорбитальными или высокоспиновыми ( $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ). Если в образовании связей центрального атома с лигандами участвуют кроме  $s$ -,  $p$ -орбиталей внешнего,  $d$ -орбитали предвнешнего уровня, то такие комплексы называют внутриорбитальными или низкоспиновыми.

Как может реализоваться последний вариант, если в нормальном (невозбужденном) состоянии все  $3d$ -орбитали  $\text{Fe}^{3+}$  заняты электронами (в соответствии с правилом Гунда)? Можно предположить, что в комплексах, подобных  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ , часть внутренних  $d$ -орбиталей могут стать вакантными в результате спаривания электронов. При этом увеличивается энергия межэлектронного отталкивания электронов, но освобождаются для образования более прочных связей орбитали, расположенные ближе к ядру (длина связи будет меньшей). По-видимому, такой вариант возбуждения  $\text{Fe}^{3+}$  и реализуется при образовании  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ . Таким образом, изложенные выше представления МВС позволяют объяснить, но не предсказать различие в свойствах комплексов  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  и  $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ . Остается открытым и вопрос о том, как связана вероятность образования внутри- или внешнесферного комплекса с особенностями электронного строения комплексообразователя и природой лигандов? Кроме того, МВС не позволяет объяснить еще одно: Почему большинство соединений  $d$ -металлов окрашенные, а  $s$ -,  $p$ -металлов – бесцветные?

В связи с этим потребовались дополнительные, специфические для комплексов, модели химической связи. Современная теория строения комплексных соединений использует положения квантовой химии. При этом для объяснения и расчета химической связи в комплексах применяется несколько квантово-химических методов.

По методу валентных связей предполагается, что между лигандами и комплексообразователем образуется донорно-акцепторная связь за счет пар электронов, поставляемых лигандами. С помощью этого метода было объяснено строение и многие свойства (в том числе и магнитные) большого числа комплексных соединений. Однако этот метод приближенный и мало пригоден для расчета энергии связи и других характеристик комплексных соединений.

## 6. Теория кристаллического поля (ТКП)

Теория кристаллического поля основана на электростатической модели и рассматривает изменения в электронных оболочках иона-комплексообразователя, происходящие под действием лигандов. Теория кристаллического поля первоначально была разработана для объяснения состояния ионов в кристаллах (отсюда ее название) и затем была перенесена на комплексы, в которых ионы так же, как и в кристаллах, окружены соседними частицами. В применении к комплексным соединениям эта теория рассматривает действие кристаллического поля (поля лигандов) на d-орбитали иона-комплексообразователя. В свободном атоме или ионе комплексообразователя энергии всех d-электронов, принадлежащих к одной и той же электронной оболочке, одинаковы, т. е. эти электроны занимают один энергетический уровень. В комплексе положительный ион комплексообразователь окружен лигандами, которые могут быть или отрицательными ионами, или полярными молекулами, которые обращены к комплексообразователю своим отрицательным концом. Между электронами d-орбиталей иона-комплексообразователя и отрицательными лигандами действуют силы отталкивания, которые увеличивают энергию d-электронов. При этом электростатическое воздействие лигандов на различные d-орбитали неодинаково, так как поле лигандов не обладает сферической симметрией. Поэтому энергия электронов на d-орбиталях, расположенных близко к лигандам, возрастает больше, а на d-орбиталях, удаленных от лигандов, меньше; в результате под действием поля лигандов происходит расщепление энергетических уровней d-орбиталей. На рис. 5.3. показана схема расщепления энергетических уровней в октаэдрическом окружении иона-комплексообразователя.

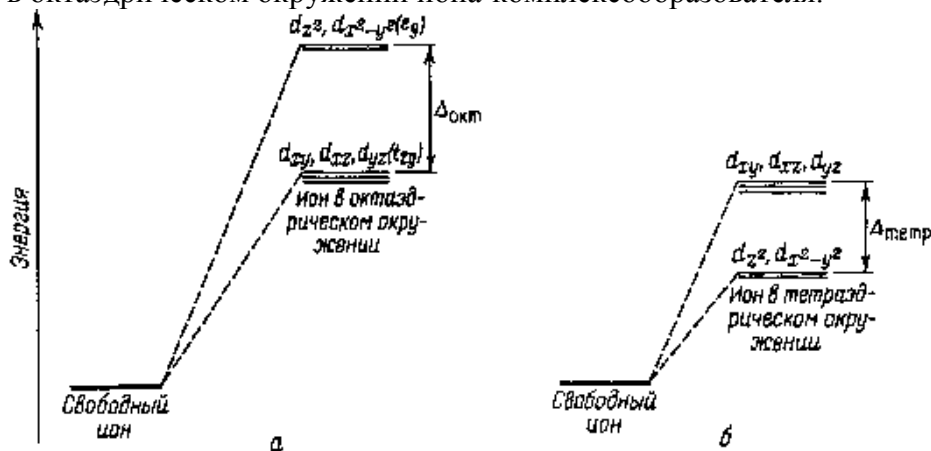
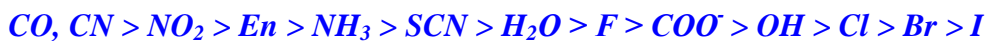


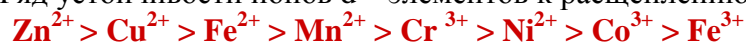
Рис. 5.3. Энергетическая диаграмма расщепления d-уровня электронов в октаэдрическом (а) и тетраэдрическом (б) окружении комплексообразователя лигандами.

Энергия расщепления  $\Delta$  может быть рассчитана теоретически методами квантовой механики и определена экспериментально по спектрам поглощения комплексных соединений. Теория кристаллического поля объясняет хорошо известным химикам факт, что ионы d-элементов вставных декад окрашены, а ионы, имеющие электронную конфигурацию благородных газов (ионы s- и p-элементов), бесцветны. В ионах d-элементов происходит расщепление энергетических уровней валентных электронов в поле лигандов; наоборот, воздействие всех лигандов на s- и p-орбитали одинаково и в этом случае расщепление уровней отсутствует. Становится также понятным, почему ионы  $\text{Cu}^+$  бесцветны, тогда как ионы  $\text{Cu}^{2+}$  окрашены: ион  $\text{Cu}^+$  имеет конфигурацию  $d^{10}$ , в нем заполнены все d-орбитали, поэтому переходы электронов с одной d-орбитали на другую невозможны, у иона  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ) одна d-орбиталь свободна. По той же причине бесцветны имеющие электронную конфигурацию  $d^{10}$  ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$ .

Как уже указывалось, энергия  $\Delta$ , характеризующая силу создаваемого лигандами поля, зависит от природы лигандов. Энергия расщепления  $\Delta$  компенсируется более прочной структурой комплексного иона. Влияние лигандов на ионы d-элементов определяется **спектрохимическим рядом**. Изучение спектров комплексных соединений, позволившее определить значения  $\Delta$ , показало, что лиганды могут быть расположены в порядке убывания силы кристаллического поля в следующий ряд:



Ряд устойчивости ионов d – элементов к расщеплению.



Если число d-электронов у комплексообразователя не превышает число d-орбиталей с низкой энергией, то электроны располагаются на этих орбиталях. Например, три d-электрона иона  $Cr^{3+}$  в октаэдрическом поле занимают три d-орбитали с низкой энергией:



Благодаря такой электронной конфигурации комплексы трехвалентного хрома очень прочны, так как электроны  $t_{2g}$ -орбиталей располагаются между лигандами и слабо экранируют заряд ядра хрома. Этим объясняется то, что комплексов  $Cr^{3+}$  известно очень много.

При наличии в растворе нескольких лигандов, способных к образованию комплексного соединения с ионом металла, наблюдается совмещенное лигандообменное равновесие. Процессы образования комплексных соединений иона металла с каждым из лигандов оказываются конкурирующими: преобладающим будет процесс, который приводит к образованию наиболее прочного комплексного соединения. Заключение о сравнительной прочности комплексных соединений на основании величин констант нестойкости можно делать только для соединений с одинаковым координационным числом. Пример конкуренции за ион металла. В растворе присутствуют ионы цинка, аммиак, цианид-ионы. Ион цинка способен образовывать кроме аквакомплекса  $[Zn(H_2O)_4]$ , аммиачный комплекс  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  и цианидный комплекс  $[Zn(CN)_4]^{2-}$ . Поскольку каждый из присутствующих в данном растворе лигандов является монодентатным, а цинк во всех трёх комплексных ионах имеет координационное число 4, устойчивость соединений можно сравнить непосредственно по константам.

В живом организме постоянно происходит образование и разрушение жизненно необходимых биоккомплексов  $[M_B L_B]$ , построенных из катионов "металлов жизни", или биометаллов ( $M_B$ ) и биолигандов ( $L_B$ ):  $M_B + L_B \leftrightarrow [M_B L_B]$

При этом за счёт обмена с окружающей средой поддерживается на определённом уровне концентрация участвующих в этом равновесии в ту или иную сторону, что приводит к изменениям в метаболизме организма вплоть до патологических. Нарушение металлолигандного баланса происходит по разным причинам:

- долговременное непоступление в организм катионов биометаллов( $M_B$ ).
- поступление катионов биометаллов в значительно больших количествах, чем необходимо для жизнедеятельности.

Эффективность донорно-акцепторного взаимодействия лиганда и комплексообразователя, а следовательно, и прочность связи между ними определяются их *поляризуемостью*, т. е. способностью трансформировать свои электронные оболочки под внешним воздействием. По этому признаку реагенты подразделяются на "жесткие", или малополяризуемые, и "мягкие" - легкополяризуемые. Поляризуемость атома, молекулы или иона прежде всего зависит от размера молекулы и числа электронных слоев. Чем меньше радиус и число электронов у частицы, тем менее она поляризуема. Частицы с большим радиусом и большим числом электронов, наоборот, легко поляризуются. По этим признакам можно расположить в ряд комплексообразователи и лиганды, участвующие в процессах метаболизма:

В соответствии с общим принципом "подобное в подобном" и спецификой донорно-акцепторного взаимодействия наиболее прочная и устойчивая к диссоциации ковалентная связь возникает между мягкими комплексообразователями и мягкими лигандами. С учетом того что белки, включая ферменты, содержат мягкие легкополяризуемые группы  $-COO^-$ ,  $-NH_2$  и  $-SH$ , становится понятным, почему все "металлы жизни", относящиеся к d-элементам, в организме встречаются практически только в виде комплексов с биосубстратами. С другой стороны, ясно, почему катионы тяжелых металлов  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  сильно токсичны. Эти катионы очень "мягкие", особенно катион  $Hg^{2+}$ , и поэтому они активно образуют прочные комплексы с жизненно важными белоксодержащими субстратами, нарушая их метаболизм. Склонностью к комплексо-

образованию объясняется также токсичность цианидов, так как анион  $CN^-$  - очень мягкий лиганд - активно взаимодействует с катионами d-металлов в комплексах, замещая в них биосубстраты и тем самым инактивируя эти биокомплексы. Катионы  $Na^+$  и  $K^+$  вследствие своей жесткости практически не образуют устойчивых комплексов с биосубстратами и в физиологических средах находятся в основном в виде гидратиро-ванных ионов. Катионы  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  способны образовывать достаточно устойчивые комплексы с белками, и поэтому в физиологических средах они встречаются как в ионизованном, так и в связанном состоянии (в виде комплексов с белками, а также нерастворимых солей - фосфатов, оксалатов и уратов). Таким образом, прочность и устойчивость к диссоциации ковалентной связи между комплексообразователем и лигандами зависит от их природы, и прежде всего от способности вызывать и проявлять поляризуемость.

## ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### Комплексные соединения

*Цель:* овладение студентами знаниями о процессе комплексообразования и составе комплексных соединений; особенностях химической связи и устойчивости этих веществ.

*Задачи:* • иметь представление об основных понятиях: комплексообразователь, лиганды и координационное число.

• получить информацию о природе химической связи в комплексных соединениях в рамках метода вс и теории кристаллического поля.

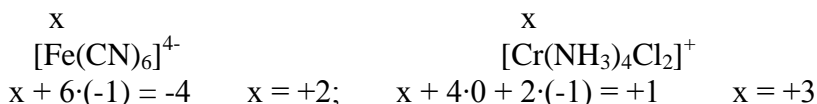
• знать условия образования, разрушения и трансформации комплексных соединений.

#### Методика выполнения блочно-модульных заданий

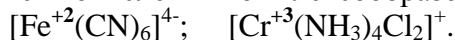
**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по лекциям и учебным пособиям.

**Задание 2.** Определить степень окисления комплексообразователя:  $Fe(CN)_6^{4-}$ ;  $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$ .

Ответ.

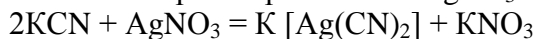


Степень окисления комплексообразователя:



**Задание 3.** Получить и охарактеризовать координационное (комплексное) соединение: название, структура, первичная и вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости:  $K[Ag(CN)_2]$

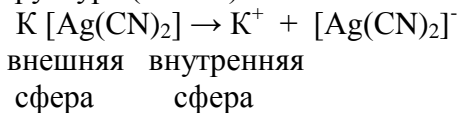
Ответ. 1. Получение. Смешиванием растворов KCN и  $AgNO_3$ :



или в ионной форме:  $2K^+ + 2CN^- + Ag^+ + NO_3^- = K^+ + [Ag(CN)_2]^- + K^+ + NO_3^-$ .

2. Название - дицианоаргентат(I) калия.

3. Первичная диссоциация и структура (состав) комплексного соединения.



$Ag^+$  - комплексообразователь;  $CN^-$  - монодентатный лиганд.

Один лиганд  $CN^-$  связывается с комплексообразователем ( $Ag^+$ ) только одной связью, поэтому дентатность этого лиганда равна I. Количество координационных связей, которыми комплексообразователь связан со всеми лигандами, равно 2, следовательно, координационное число серебра в данном комплексном соединении равно 2.

4. Вторичная диссоциация комплексного иона.  $[Ag(CN)_2]^- \leftrightarrow 2CN^- + Ag^+$ .

5. Выражение константы нестойкости комплексного иона:  $K_{нест.} = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-}$



**Задание 4.** Указать тип гибридизации АО комплексобразователя в ионе  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  и определить его геометрию, магнитные свойства, спиновость и окраску раствора.

Ответ. Электронная формула атома  $\text{Ag} \dots 4d^{10}5s^1$ , а иона  $\text{Ag}^+ \dots 4d^{10}5s^0$ . Координационное число равно 2, поэтому донорно-акцепторные связи образуют  $sp$ -гибридные орбитали и комплексный ион имеет линейное строение  $[\text{CN}^- \rightarrow \text{Ag}^+ \leftarrow \text{CN}^-]$ . Внутренние атомные орбитали имеют все спаренные электроны, и комплексный ион диамагнитный.

У иона  $\text{Ag}^+$   $d$ -подуровень заполнен полностью, поэтому комплекс неокрашен.

### Вариант 1

1. Определение комплексных соединений, основные положения координационной теории.
2. Определить степень окисления комплексобразователя:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .
3. Получить и назвать комплексное соединение  $\text{Na}_2[\text{NiF}_4]$ . Характеристика комплексного соединения (структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости суммарной диссоциации комплексного иона)
4. Указать тип гибридизации АО комплексобразователя в ионе  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  и определить его геометрию, магнитные свойства, спиновость и окраску раствора.

### Вариант 2

1. Состав комплексных соединений. Внешняя и внутренняя координационные сферы. Комплексобразователь, лиганды, координационное число.
2. Определить степень окисления комплексобразователя:  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ .
3. Получить и назвать комплексное соединение  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ . Характеристика комплексного соединения (структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости суммарной диссоциации комплексного иона)
4. Указать тип гибридизации АО комплексобразователя в ионе  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  и определить его геометрию, магнитные свойства, спиновость и окраску раствора.

### Вариант 3

1. Классификация комплексных соединений. Катионные, анионные и нейтральные комплексы. Номенклатура комплексных соединений.
2. Определить степень окисления комплексобразователя:  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ;  $[\text{Cu}(\text{SCN})_3\text{Cl}]^{2-}$ .
3. Получить и назвать комплексное соединение  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ . Характеристика комплексного соединения (структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости суммарной диссоциации комплексного иона)
4. Указать тип гибридизации АО комплексобразователя в ионе  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  и определить его геометрию, магнитные свойства, спиновость и окраску раствора.

### Вариант 4

1. Типичные комплексобразователи. Факторы, определяющие способность атомов и ионов выступать в роли комплексобразователей. Координационное число комплексобразователя.
2. Определить степень окисления комплексобразователя:  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ;  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ .
3. Получить и назвать комплексное соединение  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ . Характеристика комплексного соединения (структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости суммарной диссоциации комплексного иона)
4. Указать тип гибридизации АО комплексобразователя в ионе  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  и определить его геометрию, магнитные свойства, спиновость и окраску раствора.

### Вариант 5

1. Типичные лиганды. Молекулы и ионы в качестве лигандов. Факторы, определяющие их способность выступать в роли лигандов. Моно- и полидентатные лиганды.
2. Определить степень окисления комплексобразователя:  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ;  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .
3. Получить и назвать комплексное соединение  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{NO}_2)_6]$ . Характеристика комплексного соединения (структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости суммарной диссоциации комплексного иона)
4. Указать тип гибридизации АО комплексобразователя в ионе  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  и определить его геометрию, магнитные свойства, спиновость и окраску раствора.

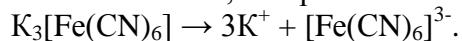
## Лабораторная работа “Комплексные соединения”

Комплексными соединениями называются соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплектные ионы, способные к существованию в водных растворах. Комплексные ионы при написании формул комплексных соединений отличают, заключая их в квадратные скобки. Связь между внешней и внутренней сферой ионная, поэтому комплексное соединение диссоциирует на комплексный ион и ионы внешней сферы. Последние в водных растворах находятся в свободном состоянии.  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ .

Для написания формулы комплексного соединения следует знать: заряд и координационное число комплексообразователя и заряд лигандов.

Заряд комплексного иона можно определить двумя способами:

а) По заряду внешней сферы, так как частица электронейтральна, то заряд комплексного иона равен по величине, но противоположен по знаку заряду ионов внешней сферы:



б) По алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Определить заряд комплексного иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^x$  в соединении  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , степень окисления железа (+2).

Решение: заряд иона железа +2, а заряд шести ионов  $\text{CN}^-$  одноосновной синильной кислоты - 6. Алгебраическая сумма зарядов -4. Следовательно, заряд комплексного иона -4.

При образовании комплексных ионов могут играть роль и силы электростатического взаимодействия между комплексообразователем и лигандами, и так называемые донорно-акцепторные связи - разновидность ковалентной связи. Поэтому в водных растворах диссоциация на ионы комплексообразователя и лиганды происходит лишь в небольшой степени. Следовательно, в растворе комплексного соединения наряду с комплексными ионами имеется некоторое число ионов, из которых образовался комплекс. Поэтому комплексные ионы в растворе можно рассматривать как слабый электролит.  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$  (диссоциация по типу слабого электролита).

При диссоциации комплексного иона между ним и исходными ионами устанавливается равновесие, которое так же, как равновесие в растворах слабого электролита, подчиняется закону действия масс и характеризуется константой равновесия. Константу диссоциации комплекса обычно называют константой нестойкости. Значение константой нестойкости показывает, насколько неустойчив данный комплекс. Чем меньше константа нестойкости комплекса, тем меньше распадается комплекс на исходные ионы, т. е. тем он устойчивее.

*Приборы и реактивы:* водяная баня, капельная пипетка, фильтровальная бумага, лакмусовая бумага, железный гвоздь; растворы: амилового спирта,  $\text{NaOH}$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=2$  моль/л), аммиака (25%-ный), сульфата никеля ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л), сульфата меди ( $c_{\text{ЭКВ}}=1$  моль/л), роданида аммония (насыщенный), гексациано (II) феррата калия ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л), гексациано (III) феррата калия ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л), хлорида бария ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л), сульфата аммония, соли Мора, хлорида кобальта(II) ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л), сульфата цинка ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л), сульфата алюминия ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л).

**Опыт 1. Получение и исследование комплексного соединения сульфата тетраамминмеди (II).** Поместить в две пробирки по 10 капель раствора сульфата меди и добавить в одну из них 2 капли хлорида бария. На присутствие, какого иона указывает выпавший осадок? Во вторую пробирку поместить железный гвоздь и наблюдать выделение на его поверхности красноватого налета меди.

Образование аммиакатов меди. Налейте в пробирку 2-3 капли раствора  $\text{CuSO}_4$  и подействуйте на него раствором  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$ . По каплям добавляйте в пробирку концентрированный раствор аммиака. Наблюдайте за растворением осадка и изменением окраски раствора вследствие образования ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ . Составьте уравнение реакции и отметьте цвет осадка. Полученный раствор разделить в две пробирки и провести те же два опыта, которые были проделаны с раствором медного купороса. Выпадает ли осадок при добавлении хлорида бария? Выделяется ли медь на железном гвозде? Написать уравнения всех проведенных реакций. Есть ли

различие в поведении сульфата меди и комплексной соли по отношению к каждому добавленному реактиву?

**Опыт 2. Образование аммиакатов серебра.** Налейте в пробирку раствор  $\text{AgNO}_3$ , чтобы жидкость покрывала дно пробирки, и добавьте туда несколько капель раствора  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$  до образования белого осадка. Составьте уравнение реакции. Прилейте к осадку концентрированный раствор аммиака до его растворения. Составьте уравнение реакции, зная, что координационное число серебра равно двум.

**Опыт 3. Гидроксокомплексы (анионные комплексы).** В три пробирки поместить отдельно растворы солей цинка, хрома (III) и алюминия и в каждую из них добавлять по каплям раствор щелочи. Наблюдать вначале выпадение осадков, а затем их растворение в избытке щелочи. Написать уравнения проделанных реакций, учитывая, что образуются растворимые гидроксокомплексы, содержащие ионы  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3+}$  и  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ . Гидроксиды цинка, хрома и алюминия растворяются также в кислотах, указать их тип.

**Опыт 4. Электролитическая диссоциация  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .** Требуется доказать, что гексациано-(III)феррат калия (красная кровяная соль) диссоциирует на ионы калия и комплексные ионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . С этой целью сопоставляют свойства растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Налейте в пробирку 1-2 капли раствора  $\text{FeCl}_3$  и подействуйте на него раствором  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$ . Напишите уравнение реакции. Прделайте то же с раствором  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Почему в этом случае осадка не образуется? Таким же образом испытайте растворы обоих веществ, подействовав на каждый из них раствором роданида аммония. В случае  $\text{FeCl}_3$  появляется красное окрашивание, в случае  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  окраска раствора не меняется. Сделайте вывод.

**Опыт 5. Прочность комплексных ионов. а) Сравнительная устойчивость роданидного комплекса кобальта в воде и спирте.** Получить в пробирке тетрароданокобальтат(II) аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ , добавляя к 4-5 каплям насыщенного раствора хлорида кобальта (II) 10-12 капель насыщенного раствора роданида аммония. Наблюдать появление лиловой окраски комплексного соединения. Разделить раствор на 2 пробирки, в одну из них добавить амиловый спирт, в другую – воду. Как изменяется окраска в каждой пробирке? Написать уравнения реакций: образования комплексного соединения, его диссоциации и диссоциаций комплексного иона. В воде или спирте диссоциация комплексного иона протекает полнее?

**б) Диссоциация двойных солей.** В трех пробирках приготовить раствор двойной соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , внося в каждую по 8-10 капель воды и по одному микрошпателью соли. В одну пробирку к раствору соли Мора добавить 6-8 капель раствора сульфида аммония, в другую - столько же раствора хлорида бария. Выпавший черный осадок представляет собой сульфид железа (II). Отметить цвет осадков и написать ионные уравнения реакций их образования. На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывают эти реакции? В третью пробирку добавить 8-9 капель раствора  $\text{NaOH}$  и нагреть почти до кипения. Подержать над пробиркой лакмусовую бумажку, смоченную дистиллированной водой. По изменению окраски лакмуса и до запаху определить, какой газ выделяется из пробирки. Написать ионное уравнение протекающей реакции его образования. Учитывая результаты опыта, написать уравнение электролитической диссоциации соли Мора. Проверить действием раствора сульфида аммония, обнаруживаются ли ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наблюдается ли выпадение черного осадка  $\text{FeS}$ ?

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Составьте уравнения электролитической диссоциации  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ ;  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ ;  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ .

2. Определить степень окисления и координационное число комплексообразователя в следующих комплексных соединениях и привести их названия:

а)  $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ ; б)  $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ ; в)  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ ; г)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ ; д)  $\text{Ca}[\text{ZrF}_6]$ .

## ЛЕКЦИЯ № 6. “ Общие закономерности химической кинетики ”

### План.

1. Основные понятия.
2. Закон действующих масс и кинетическое уравнение.
3. Кинетическая классификация химических реакций: молекулярность и порядок.
4. Факторы, влияющие на скорость реакции.
5. Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье.

### 1. Основные понятия

Химические и биохимические реакции – это химическая форма движения материи, которая проявляется в превращении одних веществ в другие. Термодинамика предсказывает только возможность этих превращений с позиции их энергетики. В тоже время необходимо знать, как это происходит и, как быстро протекают эти превращения.

Для понимания законов, определяющих протекание химических и биохимических реакций, необходимо рассматривать их с позиции, как термодинамики, так и химической кинетики.

Сбалансированность скоростей множеств химических реакций позволяет живым организмам регулировать метаболизм и поддерживать состояние гомеостаза. Нарушение сбалансированности скоростей отдельных процессов вызывают различные патологические изменения.

**Химическая кинетика** – это область химии, которая изучает механизм, скорость и закономерности протекания хим. реакций во времени. Существуют 2 типа реакций:

- *гомогенные* – исходные вещества и продукты реакции находятся в одной фазе (нет поверхности раздела между реагентами). Реакция идёт во всём объёме системы.



обозначения фазовых состояний: ( ) – газ, { } – жидкость, [ ] – твердое вещество

- *гетерогенные* – происходят с веществами в различных фазовых состояниях. Реакция идёт на границе раздела фаз.  $2(\text{N}_2) + 4\{\text{H}_2\text{O}\} + (\text{O}_2) = 2[\text{NH}_4\text{NO}_3]$

Дадим определение основному понятию химической кинетики – скорости химической реакции:

*Скорость химической реакции* – число элементарных актов химической реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных реакций).

*Скорость химической реакции* – изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

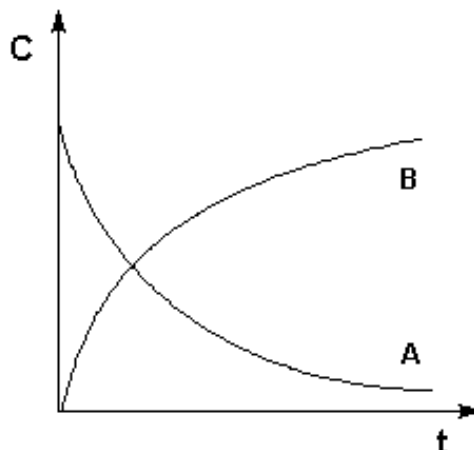
Первое определение является наиболее строгим; из него следует, что скорость химической реакции можно также выражать как изменение во времени любого параметра состояния системы, зависящего от числа частиц какого-либо реагирующего вещества, отнесенное к единице объема или поверхности – электропроводности, оптической плотности, диэлектрической проницаемости и т.д. и т.п. Однако наиболее часто в химии рассматривается зависимость концентрации реагентов от времени. В случае односторонних (необратимых) химических реакций (здесь и далее рассматриваются только односторонние реакции) очевидно, что концентрации исходных веществ во времени постоянно уменьшаются ( $\Delta C_{\text{исх}} < 0$ ), а концентрации продуктов реакции увеличиваются ( $\Delta C_{\text{прод}} > 0$ ). Скорость реакции считается положительной, поэтому математически определение средней скорости реакции в интервале времени  $\Delta t$  записывается следующим образом:

$$V_{cp} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

В различных интервалах времени средняя скорость химической реакции имеет разные значения; истинная (мгновенная) скорость реакции определяется как производная от концентрации по времени:

$$V_{ист} = \pm \frac{dC}{dt}$$

Графическое изображение зависимости концентрации реагентов от времени есть кинетическая кривая (рисунок 6.1).



**Рис. 6.1. Кинетические кривые для исходных веществ (А) и продуктов реакции (В).**

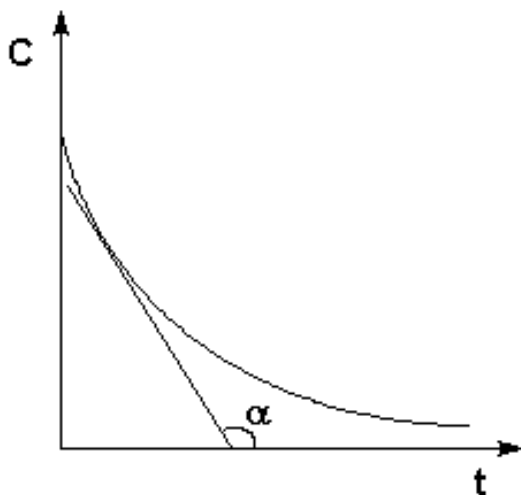
Скорость химической реакции определяется изменением концентрации.

Средняя скорость гомогенной реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы. Обычно концентрацию выражают в моль/л, а время в секундах или минутах:  $v = \pm(C_2 - C_1)/(t_2 - t_1) = \pm\Delta C/\Delta t$ , моль/(л·с).

Средняя скорость гетерогенной реакции – это изменение концентрации (химического количества) реагирующих веществ в единицу времени на единицу площади.

$$v = \pm(n_2 - n_1)/((t_2 - t_1) \cdot S) = \pm\Delta n/(\Delta t \cdot S), \text{ моль}/(\text{с} \cdot \text{м}^2).$$

Истинную скорость реакции можно определить графически, проведя касательную к кинетической кривой (рис. 6.2); истинная скорость реакции в данный момент времени равна по абсолютной величине тангенсу угла наклона касательной:  $\pm \partial c/\partial \tau = \text{tg} \alpha$



$$V_{ист} = \pm \frac{dC}{dt} = \pm \text{tg} \alpha$$

**Рис. 6.2. Графическое определение  $V_{ист}$ .**

Необходимо отметить, что в том случае, если стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции неодинаковы, величина скорости реакции будет зависеть от того, изменение концентрации какого реагента определялось. Очевидно, что в реакции  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  концентрации водорода, кислорода и воды изменяются в различной степени:  $\Delta C(\text{H}_2) = \Delta C(\text{H}_2\text{O}) = 2 \Delta C(\text{O}_2)$ .

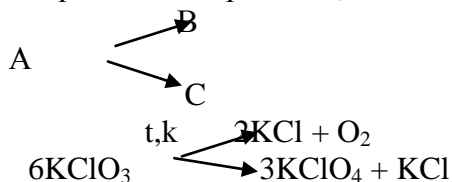
Различают элементарные и сложные химические процессы.

Элементарные (простые) реакции – протекает в одну стадию и описывается одним хим. уравнением.  $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I} ; \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

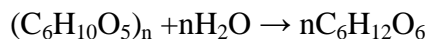
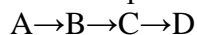
Сложная реакция – протекает в несколько стадий и имеет столько же констант скорости. Скорость сложных реакций зависит или определяется *лимитирующей стадией* (это реакция, которая протекает с наименьшей скоростью).

Классификация сложных реакций:

- параллельные реакции;



- последовательные реакции – протекают через ряд последовательных стадий;

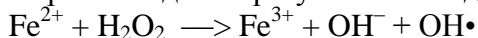


- сопряженные реакции – всегда протекают одновременно;

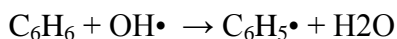
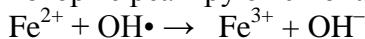
Сопряжёнными принято называть сложные реакции, протекающие следующим образом:



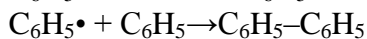
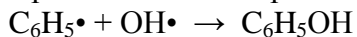
причём одна из реакций может протекать самостоятельно, а вторая возможна только при наличии первой. Вещество А, общее для обеих реакций, носит название актор, вещество В – индуктор, вещество D, взаимодействующее с А только при наличии первой реакции – акцептор. Например, бензол в водном растворе не окисляется пероксидом водорода, но при добавлении солей Fe(II) происходит превращение его в фенол и дифенил. Механизм реакции следующий. На первой стадии образуются свободные радикалы:



которые реагируют с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и бензолом:

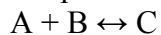


Происходит также рекомбинация радикалов:



Таким образом, обе реакции протекают с участием общего промежуточного свободного радикала  $\text{OH}\cdot$ .

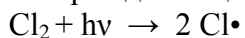
- обратимые реакции – определяются разностью скоростей прямой и обратной реакции



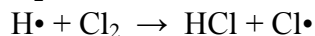
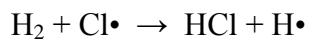
- цепные реакции.

Цепными называют реакции, состоящие из ряда взаимосвязанных стадий, когда частицы, образующиеся в результате каждой стадии, генерируют последующие стадии. Как правило, цепные реакции протекают с участием свободных радикалов. Для всех цепных реакций характерны три типичные стадии, которые мы рассмотрим на примере фотохимической реакции образования хлороводорода.

1. Зарождение цепи (инициация):

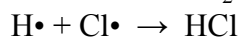


2. Развитие цепи:



Стадия развития цепи характеризуется числом молекул продукта реакции, приходящихся на одну активную частицу – длиной цепи.

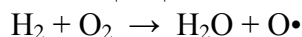
3. Обрыв цепи (рекомбинация):



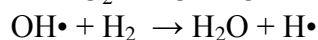
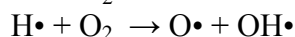
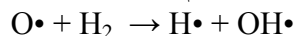
Обрыв цепи возможен также при взаимодействии активных частиц с материалом стенки сосуда, в котором проводится реакция, поэтому скорость цепных реакций может зависеть от материала и даже от формы реакционного сосуда.

Реакция образования хлороводорода является примером неразветвленной цепной реакции – реакции, в которой на одну прореагировавшую активную частицу приходится не более одной вновь возникающей. Разветвленными называют цепные реакции, в которых на каждую прореагировавшую активную частицу приходится более одной вновь возникающей, т.е. число активных частиц в ходе реакции постоянно возрастает. Примером разветвленной цепной реакции является реакция взаимодействия водорода с кислородом:

1. Инициация:



2. Развитие цепи:



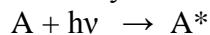
### Фотохимические реакции

Передача энергии для активации вступающих во взаимодействие молекул может осуществляться либо в форме теплоты (темновые реакции), либо в виде квантов электромагнитного излучения. Реакции, в которых активация частиц является результатом их взаимодействия с квантами электромагнитного излучения видимой области спектра, называют фотохимическими реакциями. При всех фотохимических процессах выполняется *закон Гротгуса*: Химическое превращение вещества может вызвать только то излучение, которое поглощается этим веществом.

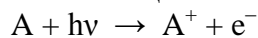
Излучение, отражённое веществом, а также прошедшее сквозь него, не вызывают никаких химических превращений. Иногда фотохимические процессы происходят под действием излучения, которое не поглощается реагирующими веществами; однако в таких случаях реакционная смесь должна содержать т.н. сенсibilизаторы. Механизм действия сенсibilизаторов заключается в том, что они поглощают свет, переходя в возбуждённое состояние, а затем при столкновении с молекулами реагентов передают им избыток своей энергии. Сенсibilизатором фотохимических реакций является, например, хлорофилл.

Взаимодействие света с веществом может идти по трём возможным направлениям:

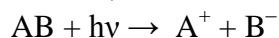
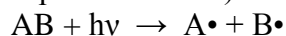
1. Возбуждение частиц (переход электронов на высележащие орбитали):



2. Ионизация частиц за счет отрыва электронов:



3. Диссоциация молекул с образованием свободных радикалов (гомолитическая) либо ионов (гетеролитическая):

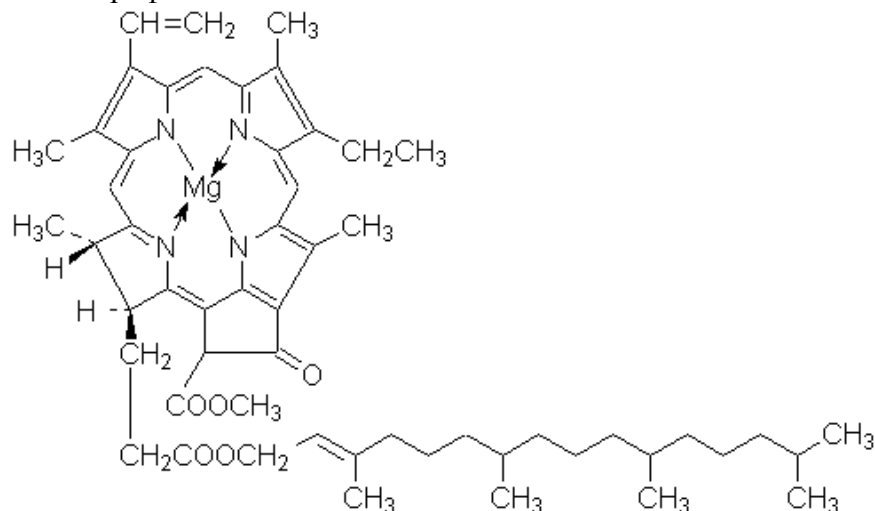


Между количеством лучистой энергии, поглощенной молекулами вещества, и количеством фотохимически прореагировавших молекул существует соотношение, выражаемое законом фотохимической эквивалентности *Штарка – Эйштейна*: Число молекул, подвергшихся первичному фотохимическому превращению, равно числу поглощенных веществом квантов электромагнитного излучения.

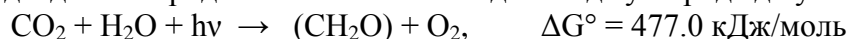
Поскольку фотохимическая реакция, как правило, включает в себя и т.н. вторичные процессы (например, в случае цепного механизма), для описания реакции вводится понятие квантовый выход фотохимической реакции:

Квантовый выход фотохимической реакции  $\gamma$  есть отношение числа частиц, претерпевших превращение, к числу поглощенных веществом квантов света. Квантовый выход реакции может варьироваться в очень широких пределах: от  $10^{-3}$  (фотохимическое разложение метилбромидом) до  $10^6$  (цепная реакция водорода с хлором); в общем случае, чем более долгоживущей является активная частица, тем с большим квантовым выходом протекает фотохимическая реакция.

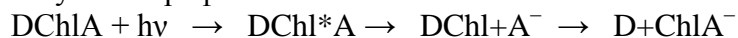
Важнейшими фотохимическими реакциями являются реакции фотосинтеза, протекающие в растениях с участием хлорофилла:



Процесс фотосинтеза составляют две стадии: световая, связанная с поглощением фотонов, и значительно более медленная темновая, представляющая собой ряд химических превращений, осуществляемых в отсутствие света. Суммарный процесс фотосинтеза заключается в окислении воды до кислорода и восстановлении диоксида углерода до углеводов:



Протекание данного окислительно-восстановительного процесса (связанного с переносом электронов) возможно благодаря наличию в реакционном центре хлорофилла Chl донора D и акцептора A электронов; перенос электронов происходит в результате фотовозбуждения молекулы хлорофилла:



Возникающие в данном процессе заряженные частицы  $\text{D}^+$  и  $\text{A}^-$  принимают участие в дальнейших окислительно-восстановительных реакциях темновой стадии фотосинтеза.

Механизм реакции – совокупность последовательных отдельных элементарных стадий, из которых складывается процесс. Механизм реакции в сложных процессах считается самым трудоемким.

## 2. Закон действующих масс и кинетическое уравнение.

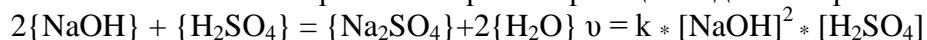
Скорость реакции определяется концентрацией и природой реагирующих веществ, которые находятся в виде раствора. На основе обширного экспериментального материала сформулирован основной закон химической кинетики – закон действующих масс, устанавливающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ: скорость химической реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ с учетом их коэффициентов в виде степени.

В общем виде скорость реакции  $a\text{A} + b\text{B} + c\text{C} + \dots = f\text{F} + \dots$  по закону действующих масс характеризуется кинетическим уравнением  $v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_C^c$ , где  $k$  – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции.

Из последнего уравнения установлен физический смысл константы скорости  $k$ : она численно равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л или когда их произведение равно 1. Константа скорости реакции зависит от природы ре-



агирующих веществ, температуры, катализатора, но не зависит от их концентраций и давления. Кинетическое уравнение описывает скорость конкретной реакции и для конкретных веществ.

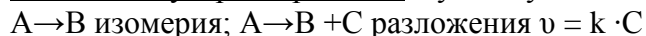


В гетерогенных процессах в кинетическом уравнении не указывается концентрация твёрдого вещества.  $[\text{C}] + (\text{O}_2) \rightarrow (\text{CO}_2) \quad v = k \cdot [\text{O}_2]$

### 3. Кинетическая классификация химических реакций: молекулярность и порядок.

Молекулярность реакции – определяется числом молекул, которые одновременно взаимодействуют между собой в элементарной стадии.

Мономолекулярные реакции – участвует один вид молекул.



Бимолекулярные реакции – ведётся взаимодействие 2-х частиц.



Тримолекулярные реакции – участвуют сразу три молекулы, характерны для газообразных веществ.  $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{D} \quad v = k \cdot \text{C}_1 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{C}_3$

Кинетический порядок реакций – определяется суммой показателей степени концентрации реакций.

Порядок элементарной стадии равен её молекулярности.

Реакции 1 порядка рассчитываются по уравнению:

$$k = (2,303/\tau) \cdot \lg(a/(a-x)) \text{ период полураспада } \tau = 0,693/k$$

Реакции 2 порядка – по уравнению:  $k = (2,303/\tau(a-b)) \cdot \lg((a-x) \cdot b/(b-x) \cdot a)$

### 3. Факторы, влияющие на скорость реакции.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции: концентрации, температуры, присутствия катализаторов, а также от некоторых других факторов (например, от давления - для газовых реакций, от степени измельчения - для твердых веществ, от радиоактивного облучения).

Факторы, влияющие на скорость реакции:

- концентрация реагирующих веществ (согласно закону действующих масс с повышением концентрации реагирующих веществ, скорость реакции увеличивается);

- давление – с повышением давления в газообразной системе, скорость реакции увеличивается: во сколько раз увеличивается давление, во столько же раз увеличивается и концентрация газообразного вещества.

- природа веществ;

- температура (в реакцию между собой вступает только активные молекулы, которые обладают дополнительной энергией – энергией активации).

Энергия активации – энергия, которая необходима для преодоления энергетического барьера, т.е. для перехода частицы в активное состояние; она рассчитывается как разность между наименьшим избытком энергии (активных молекул) и энергией молекулы в стационарном состоянии.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением  $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$ , где  $v_1$  и  $v_2$  - скорости реакции соответственно при начальной ( $t_1$ ) и конечной ( $t_2$ ) температурах;  $\gamma$  - температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на  $10^\circ\text{C}$ . Правило Вант-Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции.

**Задача:** Для некоторой реакции  $\gamma=3$ . На сколько градусов надо повысить температуру, чтобы увеличить скорость реакции в 81 раз?

Решение. Согласно правилу Вант-Гоффа, скорость реакции зависит от температуры по уравнению  $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$ . Найдём  $v_2/v_1 = \gamma^{\Delta t/10}$ ;  $81 = 3^{\Delta t/10}$ .  $\Delta t/10 = 4$ ;  $\Delta t = 10 \cdot 4 = 40^\circ\text{C}$ .

Ответ: На 40 градусов надо повысить температуру, чтобы увеличить скорость реакции в 81 раз.

**Задача:** Как увеличится скорость реакции при повышении температуры с 10°C до 70°C, если  $\gamma=2$ ?

Решение. Согласно правилу Вант-Гоффа, скорость реакции зависит от температуры по уравнению  $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$ .

По условию задачи  $\Delta t = 70^\circ - 10^\circ = 60^\circ$  и  $\gamma = 2$ . Тогда  $v_2/v_1 = \gamma^{\Delta t/10} = 2^{60/10} = 64$

Ответ. При повышении температуры на 60°C скорость реакции увеличится в 64 раза.

Сильное изменение скорости реакции с изменением температуры объясняет теория активации. Скорость реакции непосредственно зависит от значения энергии активации, если оно мало, то за определенное время протекания реакции энергетический барьер преодолит большое число частиц и скорость реакции будет высокой, но если энергия активации велика, то реакция идет медленно. Энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называется энергией активации. Зависимость скорости реакции от температуры и энергии активации выражается **уравнением Аррениуса**  $k = C \cdot e^{-E_{\text{акт}}/RT}$ . Это уравнение для температур  $T_1$  и  $T_2$  может быть записано в удобной форме

$$E = 2,3 R (T_1 \cdot T_2) / (T_1 - T_2) \cdot \lg K_{T1} / K_{T2}$$

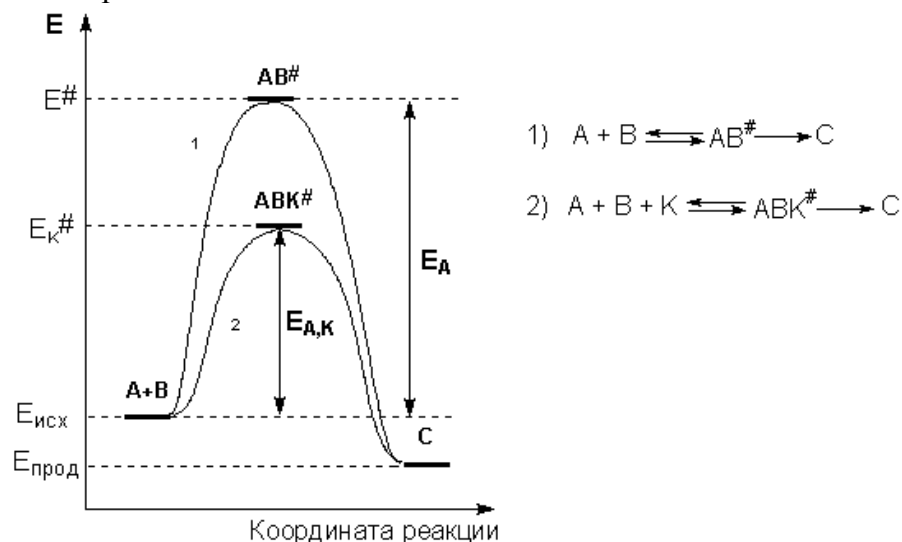
Чем выше температура, тем быстрее молекулы достигают активного состояния. Реакции не могут идти самопроизвольно при нормальных условиях, если  $E_{\text{акт}}$  больше 150 кДж, но скорость реакции можно определить и изменять также при низких  $T$ .

**Катализатор** – вещество, которое ускоряет химическую реакцию, но само не изменяется. Катализ – реакция с участием катализатора.

Особенности катализатора:

- используются небольшие количества;
- специфичность;
- вне органических реакций катализатор всегда остаётся неизменным, а в биохимических реакциях частично разрушается.

Необходимо отметить, что наличие катализатора не влияет на величину изменения термодинамического потенциала в результате процесса и, следовательно, никакой катализатор не может сделать возможным самопроизвольное протекание термодинамически невозможного процесса (процесса,  $\Delta G$  ( $\Delta F$ ) которого больше нуля). Катализатор не изменяет величину константы равновесия для обратимых реакций; влияние катализатора в этом случае заключается только в ускорении достижения равновесного состояния.



**Рис. 6.3. Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2).**

Сущность катализатора: катализатор с веществом образует комплекс или систему, которая обладает меньшей  $E_{\text{акт}}$ , в результате чего и увеличивается число активных молекул. По фазовому взаимодействию катализатора и субстрата различают:

- **гомогенный** – идёт во всём объёме системы; теория промежуточных стадий;
- **гетерогенный** – идёт на границе фаз или на активных центрах катализатора; обычно используют твёрдые катализаторы.

*Механизм действия катализатора объясняет:*

*адсорбционная теория:* молекулы сгущаются на поверхности катализатора, и в этом месте создаётся повышенное давление и под действием теплового движения молекул, молекулы распадаются на активные частицы; обязательно должны присутствовать активные центры катализатора.

*мультиплетная теория:* атомы на поверхности катализатора располагаются в определённом геометрическом соответствии. В центре геометрического соответствия идёт повышение температуры, в результате чего молекулы легко распадаются на активные частицы.

Ингибиторы – это вещества, замедляющие скорость реакции, участвуют в отрицательном катализе.

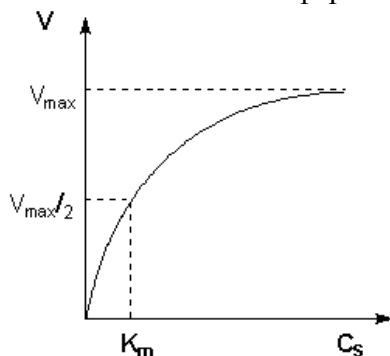
Промоторы – вещества, улучшающие действие катализатора.

По характеру химического взаимодействия различают 2 основные группы катализаторов:

- кислотно-основные; - окислительно-восстановительные.

*Ферменты* – биологические катализаторы белковой природы, которые присутствуют во всех живых клетках. Для них характерно высокие скорости, высокая специфичность, узкий интервал температурного действия. В организме для регуляции ферментативных процессов используются *активаторы* и *ингибиторы*. Активаторами ферментов часто бывают катионы металлов:  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $K^+$ , а иногда - анион  $Cl^-$ , которые, реагируя с ионизированными группами фермента, облегчают образование фермент-субстратного комплекса.

Характерной особенностью действия ферментов является также высокая чувствительность активности ферментов к внешним условиям – pH среды и температуре. Ферменты активны лишь в достаточно узком интервале pH и температуры, причем для ферментов характерно наличие в этом интервале максимума активности при некотором оптимальном значении pH или температуры; по обе стороны от этого значения активность ферментов быстро снижается.



**Рис. 6.4.** Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.

Важную роль в действии фермента играет аллостерическая регуляция его активности. В основе ее лежит взаимодействие фермента с молекулой определенного вещества, в результате изменяется структура фермента, что приводит к увеличению либо снижению каталитической активности фермента. Ингибиторы тормозят действие ферментов, при этом следует различать обратимое и необратимое ингибирование фермента.

Обратимое ингибирование ферментов наблюдается при взаимодействии с катионами металлов-токсикантов:  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $As^{3+}$  или с ингибиторами белковой природы, которые за счет белок-белковых взаимодействий закрывают или инактивируют активный центр ферментов. При обратимом ингибировании ингибитор находится в равновесии с ферментом и его действие можно устранить с помощью антидотов или избытка субстрата. При необратимом торможении ингибитор, обладающий структурным сходством с субстратом, блокирует активный центр фермента, надолго выводя его из строя. К таким веществам относятся многие инсектициды и отравляющие вещества. В организме вместо инактивированных молекул фермента синтезируются

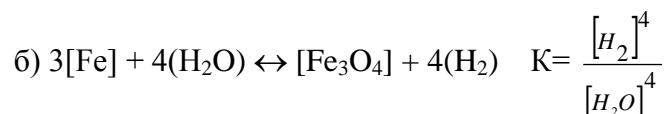
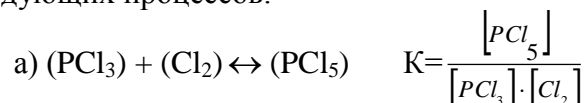
новые молекулы. За счет этого организм реализует еще одну возможность регулирования хода ферментативных процессов.

Механизм ферментативных реакций включает, по крайней мере, две стадии, а их скорость при данной температуре и кислотности среды зависит от концентрации и субстрата, и фермента, причем при заданной концентрации фермента скорость реакции достигает соответствующего предельного значения. Кроме того, на скорость ферментативных реакций влияет присутствие активаторов и ингибиторов данного фермента. Кинетические исследования необходимы для понимания процессов, развивающихся во времени и происходящих в различных живых системах, а также в окружающей среде. Эти исследования позволят найти причины и механизмы таких процессов, а в тех случаях, когда они вредны, изыскать методы их предупреждения.

### 5. Химическое равновесие

Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные вещества, называются необратимыми. Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия. Химическое равновесие можно определить как такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой.

Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в случае газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием принципа Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в химическом равновесии, производить какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление, pH), то равновесие смещается в сторону уменьшения данного воздействия (противоположную). Для любой обратимой реакции можно записать кинетическое уравнение по закону действующих масс. Согласно закону действующих масс состояние равновесия, количественно характеризуется константой равновесия  $K_{\text{равн}}$ . Константы равновесия для следующих процессов:



Константа химического равновесия зависит от природы веществ и агрегатного состояния, но не зависит от концентрации, давления и катализатора (связана с энергией Гиббса  $G = -2,303R \cdot T \cdot \lg K_{\text{равн}}$ ).

#### Особенности химического равновесия:

- динамический характер;
- постоянство во времени;
- подвижность;
- равновесие может устанавливаться как за счёт продуктов реакции, так и за счёт исходных веществ.

Значение константы равновесия характеризуют направленность процесса.

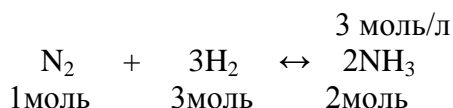
$K > 1$  – в большей степени идёт прямая реакция;

$K < 1$  – в большей степени идёт обратная реакция;

$K = 1$  – система в равновесии.

**Задача.** Исходные концентрации азота и водорода равны соответственно 5 и 6 моль/л. Найдите их равновесные концентрации в реакции синтеза аммиака, если равновесная концентрация аммиака равна 3 моль/л.

Решение.



Из уравнения реакции следует, что к моменту равновесия израсходовано 4,5 моль/л  $\text{H}_2$  и 1,5 моль/л  $\text{N}_2$ :

Следовательно, равновесная концентрация составляет:

$$[H_2] = 6 - 4,5 = 1,5 \text{ моль/л}; [N_2] = 5 - 1,5 = 3,5 \text{ моль/л}.$$

Константа химического равновесия равна

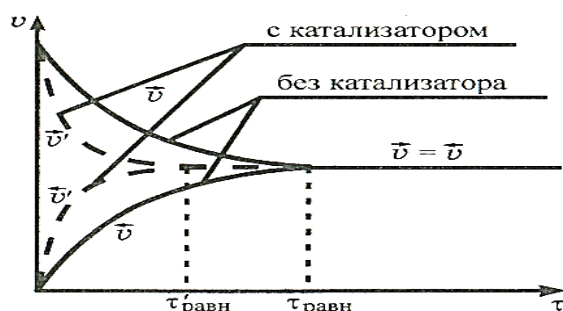
$$K = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 \cdot [N_2]} = \frac{3^2}{1,5^3 \cdot 3,5} = 0,762.$$

**Ответ:** равновесная концентрация:  $[H_2] = 1,5$  моль/л;  $[N_2] = 3,5$  моль/л.

Химическое равновесие не устойчиво и легко нарушается. Смещение идёт по принципу Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в химическом равновесии, производить какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление, реакция среды), то равновесие смещается в сторону уменьшения данного воздействия.

Факторы, влияющие на смещение:

- *концентрация реагирующих веществ*; с повышением – равновесие смещается вправо;
- *давление*; если реакции идёт без изменения объёма в газообразной системе, то давление не влияет на смещение равновесия; если реакция идёт с уменьшением объёма в газообразной системе, то повышение давления смещает равновесие вправо;
- *температура*; с повышением температуры в экзотермических реакциях равновесие смещается влево, а с понижением – вправо;
- *катализатор*; не влияет на смещение равновесия, т.к. ускоряет как прямую, так и обратную реакцию. Сокращает время наступления состояния равновесия (рис. 6.5.).



**Рис. 6. 5.** Влияние катализатора на химическое равновесие.

**Задача.** Для реакции  $CO(g) + 2H_2(g) \leftrightarrow CH_3OH(j)$   $\Delta H^0_p +127,8$  кДж/моль определите направление смещения равновесия при увеличении давления, понижении температуры, уменьшении концентрации CO.

Решение. Реакция  $CO(g) + 2H_2(g) \leftrightarrow CH_3OH(j)$   $\Delta H^0_p +127,8$  кДж/моль эндотермическая, поэтому понижение температуры смещает равновесие влево.

Реакция идёт с уменьшением объёма системы, поэтому увеличение давления смещает равновесие вправо. Уменьшение концентрации CO сместит равновесие влево.

## ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### Химическая кинетика

*Цель:* Обеспечение студентов системой теоретических знаний и понятий в области химической кинетики.

*Задачи:* • Охарактеризовать сущность и особенности протекания во времени химических гомо- и гетерогенных процессов.

- Объяснить обратимые процессы и принцип Ле-Шателье для химического равновесия.
- Научиться на основе законов кинетики прогнозировать направление протекания химических процессов.

## Методика выполнения блочно-модульных заданий

**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по лекциям и учебным пособиям.

**Задание 2.** Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:  $2(\text{H}_2) + (\text{O}_2) \rightarrow 2(\text{H}_2\text{O})$ . Как изменится скорость реакции, если увеличить давление в 3 раза?

Ответ.

По закону действующих масс для данной реакции скорость равна  $v = k[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$ .

Пусть до изменения условий концентрация  $[\text{H}_2]$  равна  $a$ , концентрация  $[\text{O}_2]$  –  $b$  моль/л, тогда  $v_1 = k \cdot a^2 \cdot b$ .

После увеличения давления в 3 раза концентрация реагирующих веществ также увеличивается в 3 раза и составляет  $[\text{H}_2] = 3a$ ;  $[\text{O}_2] = 3b$ .

Тогда  $v_2 = k \cdot (3a)^2 \cdot 3b$ ;  $v_2 = 27k \cdot a^2 \cdot b$ .

$$\text{Сравним } \frac{v_2}{v_1} = \frac{27k \cdot a^2 \cdot b}{k \cdot a^2 \cdot b} = 27.$$

Находим, что скорость реакции увеличится в 27 раз.

**Задание 3.** Записать выражение константы равновесия для реакции  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$

В каком направлении будет смещаться равновесие реакции при уменьшении объема?

Ответ.

По закону действующих масс для данной реакции скорость равна  $v = k[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ .

Выражение константы равновесия для реакции  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$

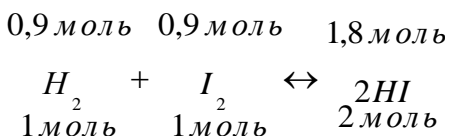
$$K = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^3}{([\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}])}$$

Реакция идет с увеличением объема ( $4 > 2$ ), поэтому уменьшение объема будет смещать равновесие влево.

**Задание 4.** Равновесие реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$  установилось при следующих концентрациях  $[\text{H}_2] = 0,5$  моль/л,  $[\text{I}_2] = 0,1$  моль/л,  $[\text{HI}] = 1,8$  моль/л. Определить исходные концентрации йода и водорода и константу химического равновесия.

Ответ.

Из уравнения реакции следует, что к моменту равновесия израсходовано 0,9 моль/л  $\text{H}_2$  и 0,9 моль/л  $\text{I}_2$ :



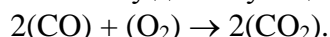
Следовательно, исходная концентрация составляет:

$$[\text{H}_2] = 0,5 + 0,9 = 1,4 \text{ моль/л}; [\text{I}_2] = 0,1 + 0,9 = 1 \text{ моль/л}.$$

Константа химического равновесия равна  $K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{1,8^2}{0,5 \cdot 0,1} = 64,8$ .

### Вариант 1

1. Классификация химических реакций. Гомогенные и гетерогенные химические реакции.
2. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:



Как изменится скорость данной реакции, если давление в системе увеличить в 3 раза?

3. Записать выражение константы равновесия для реакции  $(\text{N}_2) + 3(\text{H}_2) \leftrightarrow 2(\text{NH}_3)$ ,  $\Delta H < 0$

Определить смещение равновесия при увеличении концентрации  $\text{H}_2$ .

4. Исходные концентрации  $[\text{NO}]_{\text{исх}}$  и  $[\text{Cl}_2]_{\text{исх}}$  в системе  $2(\text{NO}) + (\text{Cl}_2) \leftrightarrow 2(\text{NOCl})$  составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20%  $\text{NO}$ .

## Вариант 2

1. Скорость химической реакции и основные факторы, влияющие на нее (природа реагирующих веществ, их концентрация, температура, катализаторы).
2. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:  
 $\{\text{Na}_2\text{CO}_3\} + 2\{\text{HCl}\} \rightarrow 2\{\text{NaCl}\} + \{\text{H}_2\text{O}\} + (\text{CO}_2)$ . Как изменится скорость реакции, если температуру увеличить на  $50^\circ\text{C}$  ( $\gamma=2$ ).
3. Записать выражение константы равновесия для реакции  $2(\text{SO}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{SO}_3)$ ,  $\Delta H < 0$  и определить смещение равновесия при повышении температуры.
4. В системе  $(\text{CO}) + (\text{Cl}_2) \leftrightarrow (\text{COCl}_2)$  равновесные концентрации реагирующих веществ (моль/л):  $[\text{CO}] = 0,2$ ;  $[\text{Cl}_2] = 0,3$ ;  $[\text{COCl}_2] = 1,2$ . Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации  $\text{Cl}_2$  и  $\text{CO}$ .

## Вариант 3

1. Закон действующих масс. Константа скорости химической реакции.
2. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:  
 $(\text{N}_2) + 3(\text{H}_2) \leftrightarrow 2(\text{NH}_3)$   
Как изменится скорость реакции, если температуру понизить на  $40^\circ\text{C}$ , ( $\gamma=2$ )?  
Записать выражение константы равновесия для реакции  $(\text{N}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{NO})$ ,  $\Delta H > 0$  и определить смещение равновесия при повышении давления.
3. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы  $2(\text{NO}) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{NO}_2)$  установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л):  $[\text{NO}]_p = 0,05$ ;  $[\text{O}_2]_p = 0,02$ ;  $[\text{NO}_2]_p = 0,04$  моль. Вычислите константу равновесия и исходную концентрацию  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ .

## Вариант 4

1. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа.
2. Записать кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции:  
 $(\text{CH}_4) + (\text{H}_2\text{O}) \rightarrow (\text{CO}) + 3(\text{H}_2)$ . Как изменится скорость данной реакции, если увеличить давление в 3 раза?
3. Записать выражение константы равновесия для реакции  $(\text{CO}) + (\text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow (\text{CO}_2) + (\text{H}_2)$ ,  $\Delta H < 0$  и определить смещение равновесия при понижении давления.
4. Исходные концентрации  $[\text{NO}]_{\text{исх}}$  и  $[\text{Cl}_2]_{\text{исх}}$  в системе  $2(\text{NO}) + (\text{Cl}_2) \leftrightarrow 2(\text{NOCl})$  составляют соответственно 0,8 и 0,5 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 40%  $\text{NO}$ .

### Типовые задачи модуля №2.

#### ”Комплексные соединения. Химическая кинетика”

1. Реакция идет по уравнению:  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$ . Концентрации исходных веществ до начала реакции были  $[\text{N}_2] = 0,049$  моль/л,  $[\text{O}_2] = 0,01$  моль/л. Вычислите концентрацию этих веществ, когда образовалось  $[\text{NO}] = 0,005$  моль/л.
2. Реакция идет по уравнению:  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ . Как изменится скорость прямой реакции образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в 3 раза?
3. Реакция идет по уравнению:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ . Константа скорости этой реакции при некоторой температуре равна 1. Исходные концентрации реагирующих веществ (моль/л):  $[\text{H}_2] = 0,04$ ;  $[\text{I}_2] = 0,05$ . Вычислите равновесные концентрации веществ.
4. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе при повышении температуры на  $60^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент скорости данной реакции 2?

5. В системе  $(\text{CO}) + (\text{Cl}_2) \leftrightarrow (\text{COCl}_2)$  равновесные концентрации реагирующих веществ (моль/л):  $[\text{CO}] = 0,1$ ;  $[\text{Cl}_2] = 0,5$ ;  $[\text{COCl}_2] = 0,8$ . Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации  $\text{Cl}_2$  и  $\text{CO}$ .
6. В гомогенной газовой системе  $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$  равновесие установилось при концентрациях (моль/л):  $[\text{B}] = 0,05$  и  $[\text{C}] = 0,02$ . Константа равновесия системы равна  $0,04$ . Вычислите исходные концентрации веществ  $\text{A}$  и  $\text{B}$ .
7. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы:  $\text{C} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ . Как следует изменить концентрацию и давление, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции - образования водяных паров?
8. На сколько градусов следует повысить температуру системы, чтобы скорость протекающей в ней реакции увеличилась в 39 раз?  $\gamma = 2,5$ .
9. Вычислите константу равновесия для гомогенной системы  $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ , если равновесие концентрации реагирующих веществ (моль/л):  $[\text{CO}]_{\text{р}} = 0,004$ ;  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{р}} = 0,064$ ;  $[\text{CO}_2]_{\text{р}} = 0,016$ ;  $[\text{H}_2]_{\text{р}} = 0,016$ . Чему равны исходные концентрации воды и  $\text{CO}$ ?
10. Константа равновесия гомогенной системы  $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ , при некоторой температуре равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации равны (моль/л):  $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 0,10$ ;  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 0,40$ .
11. Константа равновесия гомогенной системы  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$  при некоторой температуре равна  $0,1$ . Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны  $0,2$  и  $0,08$  моль/л. Вычислите равновесную и исходную концентрации азота.
12. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы  $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$  установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л):  $[\text{NO}]_{\text{р}} = 0,2$ ;  $[\text{O}_2]_{\text{р}} = 0,1$ ;  $[\text{NO}_2]_{\text{р}} = 0,1$  моль. Вычислите константу равновесия и исходную концентрацию  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ .
13. Почему при изменении давления смещается равновесие системы  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$  и не смещается равновесие системы  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$ ? Ответ мотивируйте на основании расчета скорости прямой и обратной реакций в этих системах до и после изменения давления. Напишите выражения для констант равновесия.

### Лабораторная работа “Скорость химических реакций”

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции: концентрации, температуры, присутствия катализаторов, а также от некоторых других факторов (например, от давления – для газовых реакций, от степени измельчения - для твердых веществ, от радиоактивного облучения).

*Приборы и реактивы:* секундомер; химические стаканы по 50 и 100 мл; водяная баня; пробирки; микрошпатель; термометр на  $50^\circ\text{C}$ ; ступка с пестиком; карбонат кальция (мел); диоксид марганца; хлорид калия; растворы: тиосульфата натрия ( $c_{\text{экв}} = 0,1$  моль/л), серной кислоты ( $c_{\text{экв}} = 0,1$  моль/л), хлороводородной кислоты ( $c_{\text{экв}} = 0,1$  моль/л), хлорида железа (III) ( $c_{\text{экв}} = 0,025$  моль/л, насыщ.), роданида калия ( $c_{\text{экв}} = 0,025$  моль/л, насыщ.), пероксида водорода (3%-ный).

**Опыт 1. Зависимость скорости реакций от концентрации реагирующих веществ.** Эту зависимость удобно наблюдать, проводя реакцию взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

В три химические пробирки внести по 5 мл раствора тиосульфата натрия. Во вторую пробирку добавить 5 мл воды, в третью - 10 мл. В каждый раствор прилить поочередно по 5 мл серной кислоты, отмечая по секундомеру момент сливания реактивов и момент появления в их смеси еле уловимой голубоватой мути (опалесценция коллоидной серы), свидетельствующей о конце реакции. Начертить график зависимости изменения скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия и сделать вывод о характере этой зависимости. Результаты наблюдений записать в таблицу



.№ пробирки	Объем, мл			Время t, с	Скорость реакции, $v = 1/t$
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O		
1	5	5	-		
2	5	5	5		
3	5	5	10		

**Опыт 2. Зависимость скорости реакции от температуры реакционной смеси.** В три химические пробирки налить по 5 мл раствора тиосульфата натрия, а в три других пробирки - по 5 мл раствора серной кислоты. Одну пробирку с раствором тиосульфата натрия и одну пробирку с раствором серной кислоты поместить в водяную баню при комнатной температуре, выдержать 5-7 минут, затем слить раствор и отметить время протекания реакции по секундомеру, как указано в опыте 1. Повысить температуру водяной бани на 10°C и повторить опыт с другой парой пробирок. Повысить температуру водяной бани на 20°C по сравнению с исходной, поместить в нее третью пару пробирок с реактивами и еще раз повторить опыт. Результаты наблюдений оформить в виде таблицы и построить график зависимости скорости химической реакции от температуры, откладывая последнюю на оси абсцисс, а скорость - на оси ординат. Сделать вывод о характере зависимости скорости реакции от температуры реакционной смеси.

**Опыт 3. Влияние катализатора на скорость химической реакции.** Налить в пробирку 3-4 мл раствора пероксида водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и отметить появление на стенках пробирки небольшого количества мельчайших пузырьков газа (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> медленно разлагается на свету!). С помощью микрошпателя внести в пробирку немного кристаллического диоксида марганца (MnO<sub>2</sub>) и отметить бурное выделение газа, сопровождающееся сильным разогревом пробирки. Выделяющийся газ испытать тлеющей лучинкой. Составить уравнение и отметить роль MnO<sub>2</sub>.

**Опыт 4. Влияние площади поверхности раздела фаз на скорость химической реакции в гетерогенной среде.** Взять два одинаковых кусочка мела (приблизительно величиной с горошину), один из них положить на листок фильтровальной бумаги и стеклянной палочкой измельчить в порошок. Опустить в пробирку кусочек мела, а в другую пробирку всыпать полученный порошок, добавить одновременно в обе пробирки по 1-2 мл 0,1 моль/л раствора соляной кислоты. Провести наблюдения до полного растворения мела в пробирках, написать уравнение прошедшей реакции и объяснить явления.

### **Лабораторная работа** **“Химическое равновесие”**

Химическое равновесие можно определить как такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой. Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в случае газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием принципа Ле-Шателье.

*Приборы и реактивы:* секундомер; химические стаканы по 50 и 100 мл; водяная баня; пробирки; микрошпатель; термометр на 50°C; гидроксид калия; растворы: серной кислоты ( $c_{\text{экв}}=0,1$  моль/л), хлороводородной кислоты ( $c_{\text{экв}}=0,1$  моль/л), хлорида железа (III) ( $c_{\text{экв}}=0,025$  моль/л, насыщ.), роданида калия ( $c_{\text{экв}}=0,025$  моль/л, насыщ.), соль NH<sub>4</sub>Cl, растворы крахмала и иода; растворы дихромата и хромата калия.

**Опыт 1. Смещение химического равновесия под влиянием концентраций веществ.** При взаимодействии FeCl<sub>3</sub> роданидом аммония или калия образуется раствор роданида железа Fe(SCN)<sub>3</sub>, интенсивно окрашенный в темно-красный цвет, причем реакция его образования обратима:  $\{FeCl_3\} + 3\{NH_4SCN\} \leftrightarrow \{Fe(SCN)_3\} + 3\{NH_4Cl\}$ .

Разбавленные растворы FeCl<sub>3</sub> слабо окрашены в желтый цвет, а растворы NH<sub>4</sub>SCN и NH<sub>4</sub>Cl - бесцветны, поэтому изменение концентрации Fe(SCN)<sub>3</sub>, сказывается на изменении интенсивности окраски раствора. Это позволяет наблюдать, в каком направлении смещается химическое

равновесие образования роданида железа при изменении концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции.

В химический стакан на 50 мл налить 10 мл разбавленного раствора хлорида железа(III) и прибавить 10 мл разбавленного раствора роданида аммония. Если получившийся раствор окрашен слишком интенсивно, разбавить его дистиллированной водой. Полученный раствор разлить в четыре пробирки. Одну из них оставить для сравнения, а в три другие добавить: в первую – 1-2 мл насыщенного раствора  $FeCl_3$ ; во вторую – 1-2 мл насыщенного раствора  $NH_4SCN$ ; в третью – немного кристаллического  $NH_4Cl$ .

Содержимое пробирок взболтать, окраску растворов сравнить с окраской контрольного раствора в четвертой пробирке. Сделать вывод о направлении сдвига химического равновесия в каждом опыте. Результаты наблюдений записать в таблицу следующей формы.

Номер пробирки	Добавляемые вещества	Изменение окраски	Направление смещения равновесия

**Опыт 2. Влияние температуры на химическое равновесие.** При действии йода на крахмал образуется непрочное соединение сложного состава, окрашенное в синий цвет. Эта реакция экзотермическая. Равновесие системы можно условно изобразить уравнением: крахмал + йод  $\rightarrow$  окрашенное вещество + Q кДж.

Налить в две пробирки по 2-3 мл раствора крахмала и добавить 2-3 капли йодной воды. Наблюдать появление синей окраски. Нагреть одну из пробирок. Исходя из принципа Ле-Шателье объяснить, почему при нагревании окраска становится менее интенсивной или даже совсем исчезает.

**Опыт 3. Смещение химического равновесия при изменении среды** (кислой или щелочной). Две пробирки до половины наполнить раствором дихромата калия, в другие две налить раствор хромата калия. Отличаются ли они по цвету? В одну пробирку с раствором дихромата калия прилить 1-2 мл раствора КОН. Вторая пробирка служит для сравнения. Заметна ли разница в окраске? Точно так же поступать с пробирками, содержащими хромат калия, с той лишь разницей, что в одну из них влить 1-2 мл раствора серной кислоты. Как изменяется цвет раствора? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ МОДУЛЕЙ

## МОДУЛЬ № 2

### ” РАСТВОРЫ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ. ОВР”

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Истинные растворы. Растворение как физико-химический процесс. Понятия "растворитель" и "растворенное вещество". Тепловые эффекты при растворении.
2. Свойства жидкостей как растворителей. Особые свойства воды как растворителя. Причины, обуславливающие эти свойства. Гидраты. Кристаллогидраты.
3. Растворимость веществ. Влияние природы растворенного вещества и растворителя, температуры и давления на растворимость веществ. Растворы насыщенные, ненасыщенные, перенасыщенные.
4. Способы выражения состава растворов. Концентрация растворов: массовая доля, мольная доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента и титр.
5. Электролиты и неэлектролиты. Основные положения теории электролитической диссоциации. Механизм диссоциации.
6. Степень электролитической диссоциации электролитов. Факторы, определяющие величину степени диссоциации (природа растворителя и растворенного вещества, температура, концентрация раствора, наличие одноименных ионов). Сильные и слабые электролиты.
7. Понятие о кислотах и основаниях. Основания и кислоты с точки зрения теории электролитической диссоциации. Ион гидроксония. Амфотерные гидроксиды.
8. Растворы сильных электролитов. Типы сильных электролитов. Растворимость сильных электролитов. Кажущаяся степень диссоциации.
9. Растворы слабых электролитов. Равновесие в растворах слабых электролитов. Типы слабых электролитов: слабые кислоты и основания, комплексные ионы.
10. Константа диссоциации. Факторы, влияющие на величину константы диссоциации (природа растворенного вещества и растворителя, температура). Константы обменных равновесий. Понятие о рК. Связь константы диссоциации со степенью диссоциации. Закон разбавления.
11. Вода как слабый электролит. Константа диссоциации воды. Влияние температуры на диссоциацию воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН).
12. Труднорастворимые электролиты. Равновесие между осадком и насыщенным раствором. Произведение растворимости (ПР). Произведение растворимости и растворимость веществ. Влияние одноименных ионов на растворимость веществ.
13. Обменные реакции между ионами в водных растворах. Общие условия их протекания. Полные и сокращенные ионные уравнения.
14. Реакции гидролиза солей. Типы гидролиза. Гидролиз солей по катиону и по аниону. Молекулярные и ионные уравнения гидролиза. Ступенчатый гидролиз многозарядных ионов. Условия протекания реакций гидролиза до конца. Необратимый гидролиз.
15. Гидролиз кислых солей. Гидролиз труднорастворимых солей. Совместный гидролиз солей.
16. Степень гидролиза. Влияние концентрации раствора, температуры, рН среды на степень гидролиза. Константа равновесия реакции гидролиза. Условия подавления гидролиза.
17. Сущность окислительно-восстановительных реакций. Процессы окисления и восстановления.
18. Изменение степеней окисления атомов реагирующих веществ как результат переноса электронов или переноса атомов. Окислители. Восстановители.
19. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Подбор коэффициентов: методы электронного баланса и ионно-электронный.
20. Основные типы окислительно-восстановительных реакций: реакции межмолекулярного и внутримолекулярного окисления-восстановления, диспропорционирования, компрпропорционирования.

21. Факторы, влияющие на протекание окислительно-восстановительных реакций (природа и концентрация реагирующих веществ, среда реакции, присутствие катализатора, температура).
22. Количественные характеристики окислительно-восстановительных процессов. Окислительно-восстановительные системы. Окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы как количественная характеристика окислительно-восстановительных систем.
23. Стандартные электродные потенциалы и способы их определения. Водородный электрод как электрод сравнения. Окислительно-восстановительное равновесие в растворах.
24. Зависимость величины электродного потенциала от концентрации ионов в растворе, pH, температуры, комплексообразования. Уравнение Нернста.
25. Таблицы стандартных потенциалов и использование их данных для оценки возможности протекания окислительно-восстановительных реакций. Зависимость между величинами окислительно-восстановительных потенциалов систем и изменением энергии Гиббса.
26. Окислительно-восстановительные потенциалы и направление протекания окислительно-восстановительных реакций.
27. Электродные потенциалы металлов. Стандартные электродные потенциалы и электрохимический ряд напряжений металлов. Положение металлов в ряду напряжений и возможность их взаимодействия с водой; водными растворами кислот и щелочей; солями других металлов. Активность металлов в зависимости от их положения в ряду напряжений и в периодической системе.
28. Окислительно-восстановительные свойства воды.

### Типовые контрольные задания блоков и модулей

#### Модуль №2.

#### ” Растворы. Гидролиз солей. ОВР ”

#### ЧАСТЬ А (4-5)

1. Тепловые эффекты при растворении.
2. Сущность окислительно-восстановительных реакций. Процессы окисления и восстановления.
3. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
4. Написать уравнения гидролиза солей: а) нитрата алюминия; б) дигидроарсената натрия. По значениям константы гидролиза и константе диссоциации предсказать реакцию среды. ( $K_1\text{H}_3\text{AsO}_4 = 5,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2\text{H}_2\text{AsO}_4^- = 1,7 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_3\text{HASO}_4^{2-} = 2,95 \cdot 10^{-12}$ ).
5. Определить степени окисления элементов в соединениях:  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{MnO}_2$  ( $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$ ,  $\text{Mn}^{+6}$ ,  $\text{Mn}^{+7}$ ). Для элемента последней частицы определить окислительно-восстановительные свойства.
6. Определить характер окислительно-восстановительного процесса в переходах: а)  $\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2$  б)  $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClO}_3^-$

#### ЧАСТЬ В (6-7)

7. Найти концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , если  $\text{pH} = 5$ .
8. Методом электронного баланса расставить коэффициенты в уравнении реакции протекающей по схеме  $\text{Co} + \text{HNO}_3 \text{ разб.} \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
9. Расставить коэффициенты электронно-ионным методом в уравнении реакции протекающей по схеме:  $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4] + \text{KOH} + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + \text{Bi} + \text{KNO}_3$ .  
Определить факторы эквивалентности окислителя и восстановителя.

#### ЧАСТЬ С (8-10)

10. Найдите массу  $\text{H}_3\text{BO}_3$  выделившейся из раствора массой 400 г с массовой долей соли 23,26 % при охлаждении его до  $0^\circ\text{C}$ , если коэффициент растворимости кислоты при  $0^\circ\text{C}$  равен 4,87 г.

## ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ МОДУЛЯ №2.

### ЛЕКЦИЯ № 7 “ Растворы. Свойства и состав растворов ”

План:

1. Основные понятия. Растворимость.
2. Термодинамика процесса растворения.
3. Количественный состав растворов. Типы концентраций.

#### 1. Основные понятия. Растворимость.

В основном реакции в природе происходят в растворах, которые имеют различный состав и структуру. Растворы являются особым видом смесей химических веществ. Основные признаки растворов – это однородность и устойчивость во времени.

Истинные растворы – гомогенные, термодинамические, устойчивые системы, которые состоят из растворённого вещества и растворителя, а также продуктов их взаимодействия. Раствор всегда состоит из 2-х и более компонентов.

Растворитель – это компонент, фазовое состояние которого не изменяется при растворении. Основной растворитель – это вода.

По отношению к воде различают гидрофильные и гидрофобные вещества.

По агрегатному состоянию растворы классифицируются на:

- газообразные;
- жидкие;
- твёрдые.

По качественному составу растворы подразделяются на:

- концентрированные, разбавленные;
- насыщенные -равновесные, термодинамические, малоустойчивые системы, характеризующиеся максимальным (предельным) растворением вещества без образования осадка;
- перенасыщенные (растворённое вещество выпадает в осадок);
- ненасыщенные (вещество ещё может раствориться).

**Растворимость** – это способность веществ растворяться друг в друге, количественно характеризуется коэффициентом растворимости ( $k$  или  $p$ ) – это масса растворённого вещества, приходящаяся на 100 или 1000г растворителя, в насыщенном растворе при определённой температуре.

Растворение начинается с того, что молекулы растворителя «прокладывают себе путь» между молекулами растворяемого вещества. Это может происходить только в том случае, если силы притяжения между молекулами растворителя, с одной стороны, растворителя и растворяемого вещества – с другой, примерно одинаковы. Отсюда следует правило растворимости: *подобное растворяется в подобном* (имеется в виду «подобное» по полярности). Вода и бензин не смешиваются, поскольку полярные молекулы воды сильно притягиваются друг к другу, и молекулы углеводорода не могут проникнуть между ними. В то же время бензин легко смешивается с тетрагидрохлоридом углерода, причем и тот, и другой служат хорошими растворителями для многих нерастворимых в воде неполярных веществ, таких, как жиры или парафины. Вода, в свою очередь, растворяет большинство ионных веществ, например, поваренную соль или питьевую соду (гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$ ), а также полярные неионные соединения, такие, как спирт, сахар (молекула которого содержит множество ОН-групп), крахмал и витамин С. Ни одно из этих веществ не растворяется ни в бензине, ни в других углеводородах.

При растворении ионных соединений в воде или других полярных растворителях ионы «вытягиваются» из кристаллической решетки силами притяжения молекул растворителя, при этом они сольватируются, т.е. более или менее прочно связываются с молекулами растворителя (в уравнении это не отражено), так что, например, ионы натрия находятся в виде  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_x$ . Хорошо растворимый в воде газ хлороводород тоже диссоциирует на ионы водорода и хлорид-ионы.

Молекулы воды притягивают ионы водорода, и образуются ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Менее полярные соединения (спирты или сахара и т.п.) в воде почти не диссоциируют. Иногда вещество начинает растворяться в результате химической реакции, которая изменяет его свойства. Так, мрамор (или известняк  $\text{CaCO}_3$ ) в чистой воде практически нерастворим, но растворяется в воде подкисленной.

Молекулы некоторых твердых веществ настолько прочно связаны друг с другом, что эти вещества не растворяются ни в одном растворителе, за исключением тех, с которыми взаимодействуют химически. В качестве примеров можно привести алмаз, графит, стекло и песок.

Растворимость жидкостей и твердых веществ обычно увеличивается при повышении температуры, поскольку при этом возрастает энергия движения (кинетическая энергия) молекул и уменьшается их взаимное притяжение. Изменение давления мало влияет на растворимость, так как объем при растворении меняется незначительно. Гораздо больше давление влияет на растворимость газов. Газ лучше растворяется при увеличении давления, под действием которого часть его молекул переходит в раствор. При повышении температуры растворимость газов снижается – кинетическая энергия молекул возрастает, они быстрее движутся и легче «вырываются» из растворителя.

## 2. Термодинамика процесса растворения

Процесс растворения связан с диффузией, т.е. с самопроизвольным распределением частиц одного вещества между частицами другого. В результате изменения структуры компонентов при переходе из индивидуального состояния в раствор, а также в результате происходящих при этом взаимодействий изменяются свойства системы. На это указывает, в частности, наличие тепловых ( $\Delta H$ ) и объемных ( $\Delta V$ ) эффектов при растворении.

Растворение можно рассматривать как совокупность физических и химических явлений, разделяя его на три процесса:

а) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых веществах, требующее затраты энергии и происходящее с увеличением беспорядка ( $\Delta H_1 > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ); этот процесс называется фазовым переходом;

б) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом с образованием новых соединений – сольватов (или гидратов) – и сопровождающееся выделением энергии и уменьшением беспорядка ( $\Delta H_2 < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ); этот процесс называется гидратацией;

в) самопроизвольное перемешивание раствора и равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии ( $\Delta H_3 > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ); этот процесс называется диффузией.

Суммарная энтальпия процесса растворения ( $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ ) может быть положительной (эндотермическое растворение) и отрицательной (экзотермическое растворение), причём  $\Delta H_3$  обычно значительно меньше других эффектов; энтропия также может возрастать или уменьшаться.

Таким образом, процесс растворения можно записать:



Растворение – самопроизвольный процесс, поэтому  $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$ . Величина и знак  $\Delta G_{\text{растворения}}$  определяются энтропийным и энтальпийным факторами:

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T \Delta S_{\text{растворения}}$$

Энтальпию растворения кристаллического вещества ионного типа можно рассматривать как сумму энтальпии фазового перехода (ф.п.) и энтальпии сольватации (если растворитель вода, то энтальпии гидратации):  $\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} + \Delta H_{\text{гидр.}}$ , где  $\Delta H_{\text{растворения}}$  – изменение энтальпии при образовании бесконечно разбавленного раствора из ионного кристалла и растворителя;  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  – изменение энтальпии при взаимном удалении ионов в процессе разрушения кристаллической решетки соли;  $\Delta H_{\text{гидр.}}$  – изменение энтальпии при гидратации стехиометрической смеси положительных и отрицательных ионов.

Борьба двух вкладов в последнем приведенном уравнении определяет знак теплового эффекта растворения соли (экзотермический или эндотермический), так как  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  – большая эндотер-

мическая величина ( $\Delta H_{\text{ф.п.}} > 0$ ). а  $\Delta H_{\text{гидр.}}$ - близкая к ней по абсолютному значению экзотермическая величина ( $\Delta H_{\text{гидр.}} < 0$ ).

Таким образом:

**а) если  $|\Delta H_{\text{ф.п.}}| > |\Delta H_{\text{гидр.}}|$ , то  $\Delta H_{\text{растворения}} > 0$ , процесс эндотермический;**

**б) если  $|\Delta H_{\text{ф.п.}}| < |\Delta H_{\text{гидр.}}|$ , то  $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$ , процесс экзотермический.**

Процесс растворения зависит и от энтропийного фактора:  $\Delta S_{\text{растворения}} = \Delta S_{\text{ф.п.}} + \Delta S_{\text{гидр.}}$

При растворении твердых веществ  $\Delta S_{\text{ф.п.}} > 0$ . Гидратация означает упорядочение состояния системы (происходит уменьшение числа частиц) и в этом случае  $\Delta S_{\text{гидр.}} < 0$ . Однако, по абсолютной величине  $\Delta S_{\text{гидр.}}$  невелико, то есть  $|\Delta S_{\text{ф.п.}}| > |\Delta S_{\text{гидр.}}|$ , поэтому, растворение твердых веществ всегда сопровождается возрастанием энтропии раствора.

Процесс растворения газа в жидкости, как правило, экзотермический ( $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$ ). Эта общая закономерность для растворов газов в жидкостях имеет, однако, некоторые исключения. Так, растворимость благородных газов в жидких углеводородах возрастает при повышении температуры. Процесс образования насыщенного раствора в данном случае - эндотермический.

С точки зрения термодинамики все растворы можно разделить условно на две группы: идеальные и неидеальные (реальные) растворы. Идеальные растворы — это такие растворы, у которых отсутствуют все виды взаимодействий между частицами растворенного вещества и частицами растворителя. Для идеальных растворов

$\Delta H_{\text{растворения}} = 0$ , т.к.  $\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T\Delta S_{\text{растворения}}$  и

$\Delta H_{\text{растворения}} = 0$ , то  $\Delta G_{\text{растворения}} = -T\Delta S_{\text{растворения}}$ .

Так как,  $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$ , то единственная движущая сила образования идеального раствора - увеличение энтропии. Идеальных растворов в природе нет. Но по свойствам к ним приближаются реальные, сильно разбавленные растворы, в которых взаимодействие между частицами становится настолько малым, что его можно не учитывать.

Обычно свойства разбавленных растворов делят на две группы. К первой относятся свойства, не зависящие для данного растворителя от природы растворенного вещества, а зависящие от числа растворенных частиц. Эти свойства называются коллигативными.

К коллигативным свойствам относятся: осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем, повышение температуры кипения растворов по сравнению с чистым растворителем. Следует иметь в виду, что при одной и той же концентрации растворов электролита и неэлектролита, общее число частиц в растворе электролита будет больше с учетом процесса диссоциации.

Ко второй группе относятся свойства, зависящие от природы растворенного вещества. Это электрическая проводимость, оптические (поглощение, преломление и т.д.) объемные и другие свойства.

### 3. Количественный состав растворов. Типы концентраций

Свойства растворов определяются качественным и количественным составом раствора. Содержание компонентов в растворе может непрерывно изменяться в некоторых пределах. Количественной характеристикой растворов является концентрация.

**Концентрация** – это количество растворенного вещества, содержащееся в единице массы или объеме раствора. Ее можно выразить в таких единицах, как, например, г/л (число граммов вещества в литре раствора).

**Массовая доля вещества ( $\omega$ )** – отношение массы данного вещества  $m(x)$  в растворе к массе всего раствора  $m:\omega(x) = m(x)/m(p-ра)$ . Массовая доля – безразмерная величина. Ее выражают в долях от единицы или в процентах.

**Объемная доля вещества ( $\phi$ )** выражается в долях единицы или % и численно равна отношению объема жидкого или газообразного вещества к общему объему раствора или смеси.  $\phi(x) = V(x)/V(p-ра)$ .

Иногда концентрацию измеряют в процентах. При этом необходимо указывать, какие проценты имеются в виду: весовые или объемные. Например, 10%-ный раствор спирта в воде – это раствор, содержащий 10 объемов спирта и 90 объемов воды (объемные проценты 10°), а 10%-

ный раствор хлорида натрия в воде – раствор, в котором на 10 массовых единиц вещества приходится 90 массовых единиц воды (массовые проценты).

**Молярная доля растворённого вещества ( $\chi$ )** численно равна отношению химического количества растворённого вещества к суммарному числу молей всех компонентов раствора или смеси.  $\chi(x) = n(x)/\Sigma n_i$ .

**Молярная концентрация  $C(x)$**  показывает химическое количество растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в моль/л:

$C(x) = n(x)/V(p-ра)$ . Так, децимолярный (сокращенно 0,1 М) раствор хлорида натрия содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1 л раствора.

**Моляльность раствора ( $b$ )** – это число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Так, 0,1-моляльный раствор хлорида натрия в воде содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1000 г H<sub>2</sub>O. Эта единица используется реже, чем молярность.

$$b(x) = n(x)/m(p-ля).$$

**Молярная концентрация эквивалента  $C(1/z(x))$**  (нормальность) показывает химическое количество эквивалента растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в моль/л:  $C(1/z(x)) = n(1/z(x))/V(p-ра)$ . Для систем, в которые входят кислоты, основания и соли, эквивалент – это количество вещества, которое расходуется при взаимодействии с 1 моль ионов водорода H<sup>+</sup>.

## ЛЕКЦИЯ № 8. “Растворы электролитов”

### План

1. Типы электролитов Теория электролитической диссоциации.
2. Ионные реакции.
3. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН).

### 1. Типы электролитов Теория электролитической диссоциации

Если раствор обладает большей электропроводностью, чем чистый растворитель, то это – раствор электролита. Электролиты – это вещества, растворы которых, в отличие от растворов неэлектролитов, проводят электрический ток, так как в растворах электролитов имеются подвижные заряженные частицы (ионы). Молекулы электролита в растворе или расплаве распадаются на ионы – положительно заряженные катионы (K<sup>+</sup>) и отрицательно заряженные анионы (A<sup>-</sup>), поэтому растворы или расплавы электролитов проводят электрический ток.

Процесс распада вещества на ионы при растворении называется электролитической диссоциацией. Основные положения теории электролитов описываются теорией электролитической диссоциации (С. Аррениус, 1887 г.) и теорией сильных электролитов:

1) при растворении вещество полностью или частично распадается на ионы, что и увеличивает электропроводность растворов по сравнению с растворителем;

2) ионы в растворе образуют ионсолеваты (ионгидраты) с помощью сил различной природы – от донорно-акцепторных до вандерваальсовых; при этом концентрация свободного растворителя в растворе уменьшается;

3) сильно разбавленные растворы электролитов во многих случаях ведут себя как идеальные, их свойства определяются в основном числом частиц в растворе и не зависят от природы этих частиц;

4) в концентрированных растворах имеет место отклонение от свойств идеальных растворов из-за сильного взаимодействия противоположно заряженных ионов, которые образуют сложные частицы – нейтральные и заряженные, что уменьшает количество частиц по сравнению с тем, что получилось при диссоциации.

Проводимость разбавленных растворов и растворов слабых электролитов пропорциональна концентрации ионов. Поэтому, измеряя электропроводность растворов, судят об их свойствах, зависящих от концентрации ионов.



Количественной характеристикой процесса диссоциации является степень электролитической диссоциации ( $\alpha$ ):  $\alpha = \text{число диссоциированных молекул} / \text{общее число растворенных молекул}$ .

По величине  $\alpha$  различают сильные ( $\alpha \geq 0,3$ ) и слабые электролиты. По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты разделяют на сильные, слабые и средней силы. Принято считать сильными электролитами те, для которых  $\alpha > 30\%$ , слабыми – если  $\alpha < 3\%$  и средней силы – если  $3\% < \alpha < 30\%$ , причем все указанные значения  $\alpha$  относятся к децимолярному раствору (0,1 М). Более строгое разделение электролитов на сильные и слабые основано на значениях констант диссоциации. К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все соли, многие неорганические кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  и др.) и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Электролитами средней силы являются некоторые органические и неорганические кислоты (щавелевая  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , муравьиная  $\text{HCOOH}$ , сернистая  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , фосфорная  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.) К слабым электролитам принадлежат такие кислоты, как  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , гидроксиды многих d-элементов [ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и др.], а также многие соли [ $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  и др.].

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Например, для реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе устанавливается равновесие:  $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ , которое количественно характеризуется константой равновесия (в этом случае ее называют константой диссоциации –  $K$ ).

Диссоциация – обратимый процесс, поэтому для диссоциации веществ в растворе справедливы общие законы равновесия. Так, процесс диссоциации электролитов  $\text{K}_n\text{A}_m$ :  $\text{K}_n\text{A}_m \leftrightarrow n\text{K}^{a+} + m\text{A}^{b-}$  можно охарактеризовать константой равновесия:

$$K = \frac{[\text{K}^{a+}]^n \cdot [\text{A}^{b-}]^m}{[\text{K}_n\text{A}_m]}$$

Константа равновесия  $K$  называется константой электролитической диссоциации, которая представляет собой отношение произведения концентраций ионов к концентрации недиссоциированных молекул электролита. Чем больше  $K$ , тем лучше электролит распадается на ионы. Для данного электролита значение  $K$  постоянно при определенной температуре и в отличие от  $\alpha$  не зависит от концентрации.

Уравнение закона действия масс справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов. При применении его к концентрированным растворам и к растворам сильных электролитов необходимо учитывать особенности поведения сильных электролитов в растворе, а также веществ в концентрированных растворах, обусловленные различного рода взаимодействиями частиц растворенного вещества друг с другом и с растворителем.

Константа диссоциации и степень диссоциации взаимосвязаны между собой по закону разбавления (Оствальд, 1888 г.)

$$\alpha \approx \sqrt{K/c}.$$

Величина  $K$  зависит от характера химической связи в молекуле диссоциирующего соединения. Так, увеличение константы диссоциации в ряду уксусной кислоты и ее хлорзамещенных  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH} - \text{CHCl}_2\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$  обусловлено оттягиванием электронов от группы  $\text{OH}$  электроотрицательным атомом хлора. Для слабых электролитов  $K < 10^{-4}$ . При  $K < 10^{-4}$  и  $c = 0,1$  моль/л согласно формуле  $\alpha < 3\%$ , что соответствует приведенному выше определению слабых электролитов.

Со времен Аррениуса, по определению которого кислоты в водных растворах диссоциируют на ионы водорода и анионы, а основания диссоциируют на гидроксид-ионы и катионы, круг веществ, участвующих в реакциях кислотно-основного равновесия, значительно расширился. Общепринятыми считаются протонная теория Бренстеда–Лоури и электронная теория Льюиса. Протонная теория Бренстеда–Лоури применима лишь к протонсодержащим или протонприсоединяющим веществам. Согласно этой теории кислотой называется вещество, способное быть донором протонов, а основанием – вещество, которое может присоединить (акцептировать) про-

тон:  $\text{HAn} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{An}^-$ . По определению,  $\text{HAn}$  – кислота,  $\text{An}^-$  – основание, сопряженное с этой кислотой. Любой кислоте соответствует сопряженное с ней основание.  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$ . Любое кислотно-основное равновесие включает взаимодействие двух пар сопряженных кислот и оснований.

В определенных условиях многие вещества могут вести себя как кислота или как основание. Эти два понятия неразделимы, а потому правильнее говорить о кислотно-основных свойствах данного вещества. Произведения констант диссоциации сопряженных кислот и оснований в водных растворах равно ионному произведению воды. По известным  $K_k(\text{косн})$  можно легко найти значения сопряженных  $K_b$ .

Электронная теория Льюиса допускает, что участие в кислотно-основном равновесии протона необязательно, поэтому ее называют апротонной. Согласно апротонной (электронной) теории, кислотой называется вещество, способное присоединять электронную пару, а основанием – вещество, способное отдавать электронную пару. При взаимодействии донора электронной пары:  $\text{NF}_3$  (кислота) и акцептора электронной пары  $\text{BF}_3$  (основание) образуется более устойчивое электронное окружение (октет) за счет донорно-акцепторной (двухэлектронной двухцентровой) связи: кислота, ни основание протонов не содержат.

Эта концепция расширяет границы веществ, проявляющих кислотно-основные свойства, включая в себя протонотдающие и протонприсоединяющие системы.

В периоде сила кислородсодержащей кислоты растет с увеличением заряда и с уменьшением радиуса иона кислотообразующего элемента:  $\text{H}_4\text{SiO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$

Для одного и того же элемента константа диссоциации различных кислот возрастает по мере увеличения степени окисления кислотообразующего элемента примерно на пять порядков каждый раз.  $\text{HClO} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$ ,  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{SO}_4$

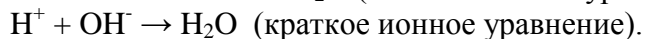
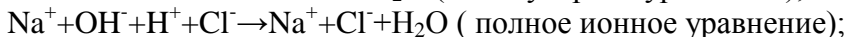
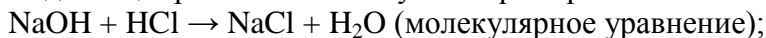
В пределах одной группы элементов сила кислоты уменьшается по мере увеличения радиуса кислотообразующего элемента:  $\text{HClO}_3 > \text{HBrO}_3 > \text{HIO}_3$

Для многоосновных кислот способность к депротонизации уменьшается по мере увеличения отрицательного заряда аниона:  $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-}$

При этом константа диссоциации каждой последующей ступени уменьшается примерно на пять порядков:  $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 10^{-5} : 10^{-10}$ .

## 2. Ионные реакции

Реакции в растворах электролитов обычно протекают не между молекулами, а между ионами. Если в этих реакциях не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединения, то такие реакции называются ионообменными реакциями, или просто ионными. Ионные реакции протекают лишь в том случае, если в результате взаимодействия между ионами различных электролитов образуются осадки труднорастворимых веществ, газы (легколетучие вещества), слабые электролиты, комплексные ионы. Уравнения реакций в растворах электролитов рекомендуется записывать в молекулярной и ионной формах. При этом формулы сильных электролитов записывают в виде ионов, а формулы слабых электролитов и труднорастворимых (или газообразных) веществ – в виде недиссоциированных молекул. Например:



Краткое ионное уравнение выражает сущность процесса.

## 3. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН)

Вода является слабым электролитом и диссоциирует по уравнению



Применение закона действия масс к процессу диссоциации воды дает возможность записать константу электролитической диссоциации:

$$K = ([H^+] \cdot [OH^-]) / [H_2O] = 1,82 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

Концентрация недиссоциированных молекул воды равна  $1000/56 = 55,56$  моль/л.

Преобразив уравнение, получаем  $[H^+] \cdot [OH^-] = K \cdot [H_2O] = 1,82 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$ .

Произведение концентраций ионов водорода и ионов гидроксила называется ионным произведением воды:  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$ . В воде и разбавленных водных растворах при определенной температуре ионное произведение воды является величиной постоянной. При  $25^\circ\text{C}$   $K_w = 10^{-14}$ . Пользуясь ионным произведением воды, можно дать характеристику среды раствора, т. е. определить, какую реакцию имеет раствор: кислую, нейтральную или щелочную. В кислых средах –  $[H^+] > [OH^-]$ , в нейтральных –  $[H^+] = [OH^-]$ , в щелочных –  $[H^+] < [OH^-]$ . Для количественной характеристики среды растворов чаще всего пользуются концентрацией водородных ионов: кислый раствор –  $[H^+] > 10^{-7}$  моль/л; нейтральный –  $[H^+] = 10^{-7}$  моль/л; щелочной –  $[H^+] < 10^{-7}$  моль/л. Зная концентрацию ионов водорода, всегда можно вычислить концентрацию гидроксильных ионов по формуле ионного произведения воды.

На практике для удобства характеристики реакции растворов обычно пользуются водородным показателем рН, который равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода:  $\text{pH} = -\lg [H^+]$ . Тогда рН различных растворов будут иметь следующие значения:

**рН < 7 – среда кислая; рН = 7 – среда нейтральная; рН > 7 – среда щелочная**

Для характеристики кислотности используется водородный показатель (рН), рассчитываемый по уравнениям:  $\text{pH} = -\lg [H^+]$  – для слабых электролитов;  $\text{pH} = -\lg a(H^+)$  – для сильных электролитов

Реже для характеристики реакции среды раствора используется гидроксильный показатель рОН, равный:  $\text{pOH} = -\lg [OH^-]$  – для слабых электролитов;  $\text{pOH} = -\lg a(OH^-)$  – для сильных электролитов

Существуют различные методы определения водородного показателя растворов. Наибольшее распространение получили колориметрический и электрометрический методы. Колориметрический метод основан на изменении окраски индикаторов в зависимости от концентрации водородных ионов. Индикаторами называют вещества, имеющие различную окраску в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе. Они представляют собой слабые органические кислоты или слабые основания, недиссоциированные молекулы которых имеют другую окраску, чем образуемые ими ионы. Например, недиссоциированные молекулы лакмуса – красного цвета, а образуемые им анионы – синего цвета; молекулы фенолфталеина – бесцветные, а его анионы окрашены в интенсивно малиновый цвет (табл. 8.1.. Изменение окраски различных индикаторов происходит при определенных для каждого из них значениях рН. Окраска лакмуса (красный-синий) изменяется при рН=7, метилоранжа (красный-желтый) – при рН=4, фенолфталеина (бесцветный-малиновый) – при рН=9. Используя набор различных индикаторов, можно достаточно точно определить рН раствора. При электрометрическом методе определения рН применяют лабораторные рН-метры, или ионометры.

**Т а б л и ц а 8.1 – Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов**

Индикатор	Интервал рН перехода окраски	Окраска	
		В кислой среде	В щелочной среде
Метиловый фиолетовый	0-3	Желто-зеленая	Фиолетово-голубая
Метиловый оранжевый	3,1-4,4	Красная	Желтая
Лакмус	5-8	Красная	Синяя
Фенолфталеин	8,3-10,0	Бесцветная	Красная
Индиго карминовый	12-14	Голубая	Желтая

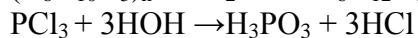
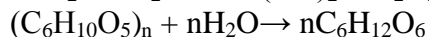
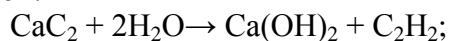
## ЛЕКЦИЯ № 9 “Гидролиз солей”

### План

1. Сущность гидролиза.
2. Типы гидролиза.
3. Количественные характеристики гидролиза.

### 1. Сущность гидролиза

Гидролиз (гидролитическое разложение) – это реакция взаимодействия сложных веществ с водой.



При растворении солей в воде происходит не только диссоциация на ионы и гидратация этих ионов, но и взаимодействие молекул воды с ионами, приводящее к разложению молекул воды на  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  с присоединением одного из них к иону соли и освобождением другого:  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{FeOH})^{2+} + \text{H}^+$ ;  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ .

При этом изменяется pH раствора. Этот процесс – обменное разложение воды ионами соли – носит название гидролиз или, применительно к любому растворителю, сольволиз.

**Гидролизом соли** называется взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, с образованием слабого электролита в результате чего изменяется pH раствора. Гидролиз может происходить в том случае, когда при взаимодействии ионов соли с ионами воды образуются слабые электролиты. Таким образом, гидролизуются могут соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или катионы слабого основания.

#### *Гидролиз всегда идет по иону слабого электролита.*

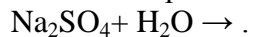
Гидролиз происходит лишь в тех случаях, когда ионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации соли – катион, анион, или оба вместе, – способны образовывать с ионами воды слабодиссоциирующие соединения, а это, в свою очередь, происходит тогда, когда катион – сильно поляризующий (катион слабого основания), а анион – легко поляризуется (анион слабой кислоты). При этом изменяется pH среды. Если же катион образует сильное основание, а анион – сильную кислоту, то они гидролизу не подвергаются. Таким образом, сильному гидролизу будут подвергаться сильно поляризующие катионы ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и др.) и сильно поляризуемые анионы ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др.). И наоборот, слабо поляризующие катионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) и слабо поляризуемые анионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) не гидролизуются. В то же время можно отметить, что сильно поляризующие катионы образуют слабые основания, а сильно поляризуемые анионы – слабые кислоты.

Поэтому можно сформулировать закономерности гидролиза разбавленных растворов солей следующим образом: гидролизу подвергаются соли, образованные: а) сильным основанием и слабой кислотой, например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; б) слабым основанием и сильной кислотой, например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; в) слабым основанием и слабой кислотой, например,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ .

Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, например,  $\text{NaCl}$ .

### 2. Типы гидролиза

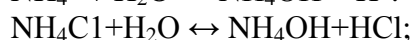
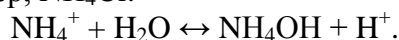
Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, например,  $\text{NaCl}$ , гидролизу не подвергаются, так как их ионы не могут давать с ионами воды  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  слабых электролитов. Гидролиз соли сильного основания и сильной кислоты не протекает:



Уравнения гидролиза пишутся аналогично другим ионным уравнениям. Формулы малодиссоциирующих, малорастворимых, а также газообразных веществ пишутся в молекулярной форме, а формулы сильных электролитов – в виде составляющих их ионов. Уравнения гидролиза солей многоосновных кислот и многокислотных оснований записываются по ступеням.

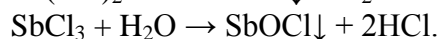
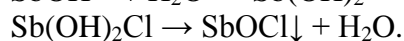
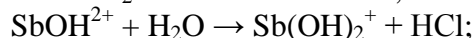
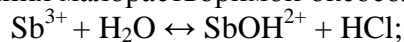


**1. Катионный гидролиз.** Соль образована слабым основанием и сильной кислотой, например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :

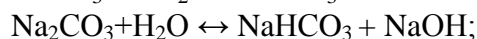
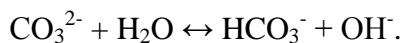


Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к гидролизу катиона слабого основания. В результате этого концентрация ионов  $\text{H}^+$  в растворе становится больше концентрации ионов  $\text{OH}^-$ , и раствор приобретает кислую реакцию ( $\text{pH} < 7$ ).

Обычно гидролиз соли, если он происходит по одному многозарядному иону – катиону или аниону – не идет дальше первой ступени, так как обычно степень гидролиза по второй ступени значительно меньше, чем по первой. Исключением являются соли, образующие трудно растворимые или сильно летучие промежуточные или конечные соединения. Например, в приведенном ниже примере гидролиз трехвалентного катиона идет до второй ступени вследствие образования малорастворимой оксосоли:

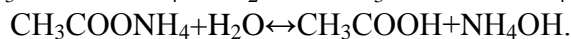
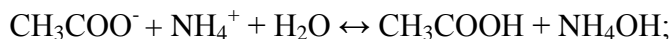


**2. Анионный гидролиз.** Соль образована сильным основанием и слабой кислотой, например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



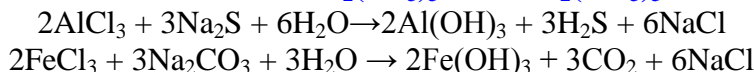
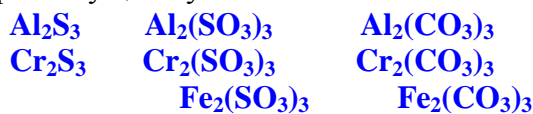
Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты. Поэтому в растворе соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  концентрация ионов  $\text{OH}^-$  становится больше концентрации ионов  $\text{H}^+$ , и реакция этого раствора – щелочная ( $\text{pH} > 7$ ).

**3. Катионно-анионный гидролиз.** Соль образована слабой кислотой и слабым основанием, например,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ :

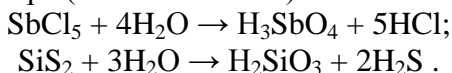


Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, сводится к гидролизу как катиона слабого основания, так и аниона слабой кислоты. Реакция раствора зависит от степени диссоциации (силы электролита) образовавшихся кислоты и основания. Гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты обычно проходит с образованием слабой кислоты и слабого основания;  $\text{pH}$  раствора при этом незначительно отличается от 7 и определяется относительной силой кислоты и основания. Для данной соли она будет близкой к нейтральной ( $\text{pH} \approx 7$ ), так как степени диссоциации обоих слабых электролитов приблизительно равны.

**4.Необратимый гидролиз** идет до конца с образованием слабого электролита в виде осадка или газа. Соли в водном растворе не существуют.



**Особый случай гидролиза** – гидролиз галогенангидридов, тиоангидридов и других подобных ковалентных соединений, когда продуктом гидролиза электроположительного атома является гидроксид кислотного характера (то есть кислота):



В этих случаях гидролиз идет с образованием двух кислот, причем это происходит в молекулярном виде, так как ангидриды в водном растворе не диссоциируют на катион и анион. Во многих случаях необходимо предотвратить гидролиз. Эта задача решается как обычная задача смещения равновесия: необходимо добавлять в раствор сильную кислоту (при гидролизе по катиону) или щелочь (гидролиз по аниону).

### 3.Количественные характеристики гидролиза

Гидролиз, как и диссоциацию, можно охарактеризовать степенью  $\alpha_r$  (доля гидролизованных единиц) и константой  $K_r$ . При этом  $K_r$  можно выразить через  $K_b$  и  $K_d$  слабой кислоты (Кд.к) или основания(Кд.осн). Например, для гидролиза

аниона: 
$$K_r = \frac{K_b}{K_{д.к} - \text{ты}}$$

для катиона: 
$$K_r = \frac{K_b}{K_{д.осн}}$$

для соли слабого основания и слабой кислоты: 
$$K_r = \frac{K_b}{K_{д.к} - \text{ты} \cdot K_{д.осн}}$$

Взаимосвязь степени и константы гидролиза аналогична таковой для степени и константы диссоциации (закон разбавления Оствальда). Между  $K_r$  и  $\alpha_r$  существует такая же связь, как между  $K_d$  и  $\alpha_d$ :

$$\alpha_r \approx \sqrt{\frac{K_r}{C}}$$

С уменьшением концентрации в растворе соли гидролиз усиливается в соответствии с принципом Ле Шателье(рис.9.1.).

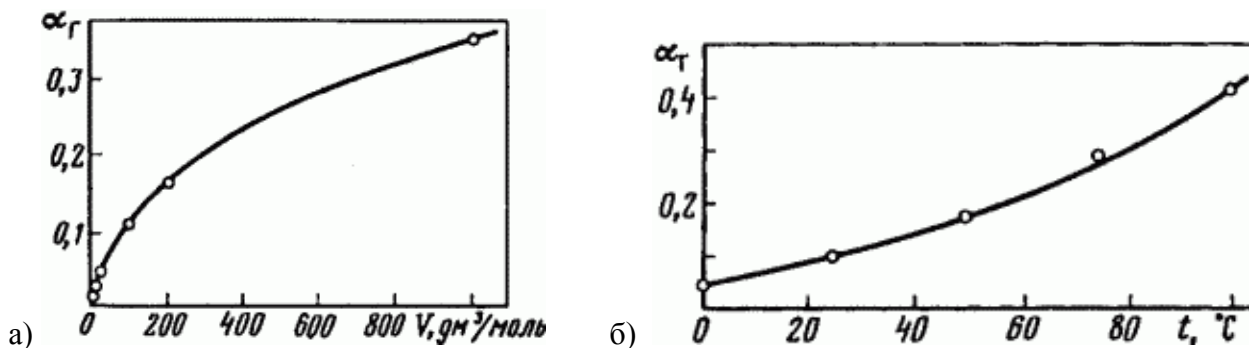


Рис. 9.1.Зависимость степени гидролиза карбоната натрия от разбавления при 20°C(а) и от температуры(б).

## ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### Растворы. Гидролиз солей

*Цель:* Получение студентами знаний о механизме процессов растворения, свойствах и способах выражения состава растворов, об особенностях растворов сильных и слабых электролитов, а также о гидролизе солей.

*Задачи:* • Усвоить основные понятия и свойства растворов.

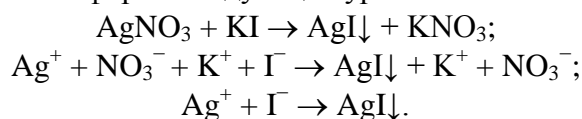
• Иметь представление об электрохимической диссоциации, силе электролита, ионном произведении воды и pH растворов.

• Понять процесс гидролиза разных типов солей.

#### Методика выполнения блочно-модульных заданий

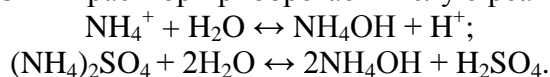
**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по лекциям и учебным пособиям.

**Задание 2.** Напишите в ионной форме следующие уравнения:

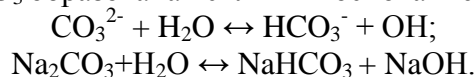


**Задание 3.** Написать уравнения гидролиза солей в молекулярном и ионном виде: сульфата аммония, карбоната натрия, ацетата аммония.

Ответ. Соль сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  образована слабым основанием и сильной кислотой. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к гидролизу катиона слабого основания. В результате этого концентрация ионов  $\text{H}^+$  в растворе становится больше концентрации ионов  $\text{OH}^-$  и раствор приобретает кислую реакцию ( $\text{pH} < 7$ ):

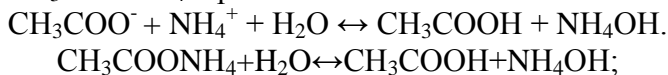


Соль карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  образована сильным основанием и слабой кислотой:



Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты. Поэтому в растворе соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  концентрация ионов  $\text{OH}^-$  становится больше концентрации ионов  $\text{H}^+$ , и реакция этого раствора – щелочная ( $\text{pH} > 7$ );

Соль ацетата аммония  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  образована слабой кислотой и слабым основанием:



Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, сводится к гидролизу как катиона слабого основания, так и аниона слабой кислоты. Реакция раствора зависит от степени диссоциации (силы электролита) образовавшихся кислоты и основания. Для данной соли она будет близкой к нейтральной ( $\text{pH} \approx 7$ ), так как степени диссоциации обоих слабых электролитов приблизительно равны.

**Задание 4.** Вычислить pH, если концентрация  $\text{H}^+$  равна  $10^{-4}$  моль/л.

Ответ. Находим величину pH:  $\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+)$ ;  $\text{pH} = -\lg(10^{-4})$ ;  $\text{pH} = 4$

*Ответ:*  $\text{pH} = 4$ .

**Задание 5.** Коэффициенты растворимости  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  при 60 и 10 °С соответственно равны 90 г и 46 г на 100 г воды. Какую массу чистого нитрата свинца можно получить при охлаждении его насыщенного раствора от 60 до 10 °С, если на приготовление насыщенного раствора было затрачено 400 мл воды?

Ответ. Найдем массу соли, которая растворится при 60 °С в 400 мл воды.

$$m(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 90 \cdot 400 / 100 = 360 \text{ г}$$

Найдем массу соли, которая останется при 10 °С в 400 мл воды.

$$m(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 46 \cdot 400 / 100 = 184 \text{ г}$$

Найдем массу чистого нитрата свинца, которую можно получить при охлаждении его насыщенного раствора от 60 до 10 °С  $m(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 360 - 184 = 176 \text{ г}$

Ответ: 176 г  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

### Вариант 1

1. Истинные растворы. Растворение как физико-химический процесс. Понятия "растворитель" и "растворенное вещество". Тепловые эффекты при растворении.
2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{CaI}_2 \rightarrow$
3. Написать уравнение гидролиза солей: карбоната натрия, хлорида магния, карбоната алюминия.
4. Найти концентрацию ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , если  $\text{pOH} = 4$ .
5. Какую массу медного купороса и какой объём воды нужно взять, чтобы приготовить 200 г насыщенного при  $20^\circ\text{C}$  раствора  $\text{CuSO}_4$  ( $s = 12,33 \text{ г CuSO}_4/100 \text{ г воды}$ )?

### Вариант 2

1. Электролиты и неэлектролиты. Основные положения теории электролитической диссоциации. Механизм диссоциации.
2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow$
3. Написать уравнение гидролиза солей: нитрата магния, сульфида калия, ацетата свинца (II).
4. Найти  $\text{pH}$  раствора, концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ , если концентрация  $\text{H}^+$  равна  $10^{-5}$  моль/л.
5. Найдите массу  $\text{KClO}_3$  выделившегося из раствора массой 200 г с массовой долей соли 32 % при охлаждении его до  $0^\circ\text{C}$ , если коэффициент растворимости соли при  $0^\circ\text{C}$  равен 3,3 г.

### Вариант 3

1. Степень электролитической диссоциации электролитов. Факторы, определяющие величину степени диссоциации (природа растворителя и растворенного вещества, температура, концентрация раствора). Сильные и слабые электролиты.
2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CrO}_4 \rightarrow$
3. Написать уравнения гидролиза солей: нитрата аммония, силиката натрия, сульфида алюминия.
4. Найти  $\text{pH}$  раствора, концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ , если концентрация  $\text{H}^+$  равна  $10^{-11}$  моль/л.
5. Найдите массу  $\text{H}_3\text{BO}_3$  выделившейся из раствора массой 400 г с массовой долей соли 23,26 % при охлаждении его до  $0^\circ\text{C}$ , если коэффициент растворимости кислоты при  $0^\circ\text{C}$  равен 4,87 г.

### Вариант 4

1. Реакции гидролиза солей. Типы гидролиза. Степень гидролиза.
2. Закончить и написать в ионной форме следующее уравнение:  $\text{H}_2\text{S} + \text{CuSO}_4 \rightarrow$
3. Написать уравнения гидролиза солей: нитрита аммония, сульфида натрия, ацетата магния.
4. Найти концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , если  $\text{pOH} = 2$ .
5. Какую массу медного купороса и какой объём воды нужно взять, чтобы приготовить 100 г насыщенного при  $20^\circ\text{C}$  раствора  $\text{CuSO}_4$  ( $s = 12,33 \text{ г CuSO}_4/100 \text{ г воды}$ )?

### Лабораторная работа "Состав растворов. Приготовление растворов"

Концентрацией раствора называют содержание растворенного вещества в единице объема или массы раствора.

Массовая доля вещества - отношение массы данного вещества  $m(x)$  в растворе к массе всего раствора  $m$ :  $\omega = m(x)/m$ .

Молярная концентрация ( $c$ ) показывает химическое количество растворенного вещества в молях, которое содержится в 1л раствора, и выражается в моль/л:  $c = n/V$ .

Моляльная концентрация ( $b$ ) показывает количество растворенного вещества в молях, приходящегося на 1000 г растворителя, и выражается в моль/кг.

Молярная концентрация эквивалента (нормальность)  $C_{\text{ЭКВ}}$  показывает количество эквивалентов растворенного вещества, которое содержится в 1л раствора, и выражается в моль/л:  $C_{\text{ЭКВ}} = n_{\text{ЭКВ}}/V$ .



Титр раствора Т - масса растворенного вещества в граммах, содержащаяся в 1 мл раствора. Рассчитывается по формуле:  $T = C_{\text{ЭКВ}} * M_{\text{ЭКВ}} / 1000$ ; г/мл.

Вещества в растворах реагируют между собой согласно закону эквивалентов, который лежит в основе титриметрического метода анализа:  $C_{\text{ЭКВ1}} * V_1 = C_{\text{ЭКВ2}} * V_2$ .

*Приборы и реактивы:* весы, ареометр, стеклянная посуда, соль: NaCl. Растворы: 10—15%-ная серная кислота, гидроксид натрия ( $C_{\text{ЭКВ}} = 0,1$  моль/л). Индикатор: метиловый оранжевый.

**Определение плотности раствора ареометром.** Ареометр - прибор для определения плотности. Плотность для растворов различной концентрации одного и того же вещества различна. Для ряда веществ, например, кислот, щелочей, солей, есть специальные таблицы, пользуясь которыми можно по плотности определить массовую долю раствора. Измерение плотности жидкости с помощью ареометра основано на законе Архимеда. Глубина погружения зависит от соотношения плотностей ареометра и жидкости.

**Т а б л и ц а. Плотность раствора NaCl с различной массовой долей.**

Массовая доля, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Массовая доля, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>
1	1,006	14	1,101
2	1,013	15	1,109
3	1,020	16	1,116
4	1,027	17	1,124
5	1,034	18	1,132
6	1,041	19	1,140
7	1,049	20	1,148
8	1,056	21	1,156
9	1,063	22	1,164
10	1,071	23	1,172
11	1,078	24	1,180
12	1,086	25	1,189
13	1,093	26	1,197

Если в таблице плотностей нет величины, точно отвечающей отсчету по шкале ареометра, то массовую долю находят интерполяцией (определение промежуточной величины по двум ближайшим табличным данным). Например, плотность раствора хлорида натрия по ареометру равна 1,175 г/см<sup>3</sup>. В таблице приведены данные для растворов с плотностями 1,172 и 1,180, которым соответствуют массовые доли 23% и 24%. В узком интервале зависимость плотности от концентрации можно считать линейной. Тогда массовую долю определяют следующим образом:

1) разность величины плотностей и массовых долей по табличным данным:

1,180 - 24%

1,172 - 23%

0,008 - 1%

2) разность между плотностью, определенной по ареометру, и меньшей табличной величиной: 1,175—1,172 = 0,003. Составим пропорцию: 0,08 - 1%; 0,003- X%, где X = 0,375%.

3) сумма найденного числа и меньшей величины концентрации, взятой из таблицы: 23 + 0,375 = 23,375%. Полученное значение отвечает массовой доле исходного раствора хлорида натрия с плотностью 1,175 г/см<sup>3</sup>.

**Опыт 1. Приготовление раствора с заданной массовой долей хлорида натрия (%)**. Получить у преподавателя задание. Рассчитать, сколько потребуется соли и воды для приготовления раствора заданной концентрации. Взвесить на лабораторных теххимических весах нужное количество соли и высыпать ее в коническую колбу на 250 мл. Отмерить цилиндром необходимое количество воды и влить в колбу с солью (воду необходимо приливать постепенно).

Приготовленный раствор из колбы перелить в цилиндр и измерить ареометром его плотность. Рассчитать молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента, а также титр приготовленного раствора. Результаты опыта свести в таблицу следующей формы:

Масса		Плотность раствора	Концентрации раствора		
соли	воды		с	с <sub>ЭКВ</sub>	Титр

**Опыт 2. Приготовление 0,1М и  $C_{ЭКВ} = 0,1$  моль/л растворов серной кислоты.** Налить имеющуюся в лаборатории серную кислоту (10-15%-ной концентрации) в стеклянный цилиндр и определить плотность ее ареометром. Какому содержанию  $H_2SO_4$ (в%) соответствует найденная плотность? Рассчитать, какой объем этой кислоты нужно взять для приготовления 100 мл раствора серной кислоты заданной концентрации (0,1М или  $C_{ЭКВ} = 0,1$  моль/л по указанию преподавателя). Отмерить этот объем мензуркой вместимостью 10-15 мл. В мерную колбу вместимостью 100 мл примерно на 1/4 ее объема налить дистиллированную воду. Перемешивая жидкость круговым движением колбы, понемногу через воронку перелить в нее всю кислоту из мензурки. Ополоснуть воронку водой, вынуть ее и дождаться охлаждения колбы до комнатной температуры. Затем, добавляя воду, довести уровень жидкости в колбе до метки по нижнему мениску. Последние порции воды добавлять по каплям пипеткой. Плотно закрыть колбу пробкой, перемешать несколько раз полученный раствор, перевертывая колбу дном вверх.

### Контрольные вопросы и упражнения

1. В одном литре раствора содержится 10,6г карбоната натрия  $Na_2CO_3$ . Рассчитать молярную концентрацию раствора.
2. Для приготовления раствора израсходовано 5,6 г гидроксида калия и 500г воды. Вычислить молярную концентрацию и массовую долю растворенного вещества.
3. Сколько мл 2 М раствора  $NaCl$  необходимо для приготовления 500 мл раствора плотностью  $1,02 \text{ г/см}^3$ , в котором массовая доля  $NaCl$  равна 3%?
4. Плотность 35%-ного раствора серной кислоты  $1,26 \text{ г/см}^3$ . Найти молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента, а также титр этого раствора.
5. Если смешать 20г 5%-ного и 10 г 3%-ного растворов одного и того же вещества, то какой станет массовая доля этого вещества в полученном растворе?

### Лабораторная работа “Гидролиз солей”.

Гидролизом соли называется взаимодействие ионов растворенной соли с ионами воды, сопровождающееся изменением рН раствора. Гидролиз может происходить в том случае, когда при взаимодействии ионов соли с ионами воды образуются слабые электролиты.

*Приборы и реактивы:* . Ионномер ЭВ-74; индикаторы: метиловый красный, метиловый оранжевый, фенолфталеин, лакмус, универсальная индикаторная бумага; микрошпатель; растворы: соляной кислоты (0,1н.), гидроксида натрия (0,1н.), хлорида аммония (0,1М), сульфата аммония (0,1М), ацетата натрия (0,1М), карбоната натрия (0,1М), ацетата аммония (0,1М), хлорида калия (0,1М), гидрофосфата натрия (0,1М), дигидрофосфата натрия (0,1М), хлорида сурьмы; ацетат натрия.

**Опыт 1. Гидролиз солей.** Прежде чем приступить к выполнению опыта, необходимо проверить правильность показаний иономера ЭВ-74 и при необходимости настроить прибор по специальным буферным растворам. С помощью иономера ЭВ-74 замерить рН 0,1М растворов солей  $NH_4Cl$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $CH_3COONa$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $CH_3COONH_4$ ,  $KCl$ ,  $Na_2HPO_4$  и  $NaH_2PO_4$ . Сделать вывод о реакции среды в растворе каждой соли. Результаты свести в таблицу следующей формы:

№ опыта	Формула соли	pH	Реакция среды
1	NH <sub>4</sub> Cl		
2	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		
3	CH <sub>3</sub> COONa		
4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
5	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>		
6	KCl		
7	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>		
8	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		

Сделать вывод, какие из исследуемых солей подвергаются гидролизу. Написать ионные и молекулярные уравнения реакции их гидролиза. Объяснить, почему растворы солей Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> имеют разные значения pH.

**Опыт 2. Влияние температуры на степень гидролиза.** Налить в пробирку до половины объема дистиллированной воды и внести в нее 2-3 микрошпателя ацетата натрия CH<sub>3</sub>COONa. После растворения кристаллов соли добавьте 1-2 капли фенолфталеина. Раствор окрашивается в очень слабый розовый цвет или может быть бесцветным. Написать ионное уравнение гидролиза этой соли. Какую величину pH имеет раствор соли? Перелейте половину объема раствора в другую пробирку и нагрейте ее в пламени горелки. Как изменится интенсивность окраски раствора при нагревании? Интенсивность окраски фенолфталеина изменилась в связи с увеличением концентрации ионов OH<sup>-</sup> при нагревании раствора. В каком направлении смещается равновесие гидролиза при повышении температуры? Охладить пробирку в холодной воде под водопроводным краном. Что наблюдается? В каком направлении смещается равновесие гидролиза при охлаждении раствора? Сделать общий вывод о влиянии температуры на степень гидролиза соли. Объяснить причину влияния температуры на степень гидролиза солей.

**Опыт 3. Влияние разбавления на степень гидролиза.** Опыт проводится в пробирке. К раствору хлористой сурьмы по каплям прибавляйте воду. Что наблюдается? Напишите ионные и молекулярные уравнения гидролиза соли SbCl<sub>3</sub>, считая, что вначале образуется основная соль Sb(OH)<sub>2</sub>Cl, которая отщепляет воду и превращается в оксохлорид сурьмы SbOCl. Как влияет разбавление на степень гидролиза?

**Опыт 4. Необратимый гидролиз.** Опыт проводится в пробирке. К раствору сульфата алюминия Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> прибавьте раствор карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Что наблюдается? Докажите, что образовавшийся осадок обладает амфотерными свойствами. Составьте суммарное, молекулярное и ионное уравнение взаимодействия солей Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

## ЛЕКЦИЯ № 10 “Окислительно-восстановительные процессы. Методы составления ОВР”

### План

1. Основные понятия.
2. Классификация ОВР.
3. Методы составления ОВР.
4. Факторы, влияющие на протекания ОВР.
5. Электродные потенциалы и направление ОВР.

### 1. Основные понятия

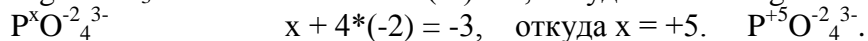
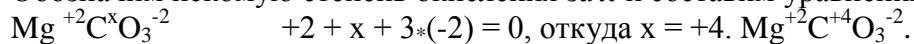
Окислительно-восстановительными реакциями являются реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов реагирующих веществ. В ходе любой ОВР одновременно протекают два процесса – окисления и восстановления, в которых соответственно участвуют восстановитель и окислитель. Окислителями называются вещества или частицы, принимающие электроны от других веществ или частиц — восстановителей. Окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества называют редокс-системой (редокс-парой). Для протекания окислительно-восстановительной реакции (редокс-реакции) необходимо наличие как минимум двух веществ, относящихся к разным редокс-системам. В общем виде реакции такого типа можно представить уравнением:  $Ox_1 + Red_2 \leftrightarrow Red_1 + Ox_2$

В ходе окислительно-восстановительной реакции окислитель (Ox<sub>1</sub>) превращается в сопряженный восстановитель (Red<sub>1</sub>), а восстановитель (Red<sub>2</sub>) — в сопряженный окислитель (Ox<sub>2</sub>).

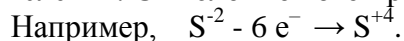
**Степень окисления** – это условный заряд атома, рассчитанный исходя из того, что молекула состоит из ионов. В молекуле сумма степеней окисления всех элементов равна нулю, а в ионе – заряду иона.

Определить степени окисления элементов в соединениях MgCO<sub>3</sub>, PO<sub>3</sub><sup>3-</sup>.

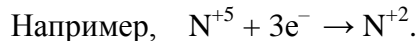
Обозначим искомую степень окисления за *x* и составим уравнения.



**Восстановитель** – элемент или частица, которые отдают электроны, повышая свою степень окисления. **Окисление** - это процесс отдачи электронов.



**Окислитель** – элемент или частица, которые принимают электроны, понижая свою степень окисления. **Восстановление** – это процесс присоединения электронов.



Атомы в максимальной степени окисления могут проявлять только окислительные свойства, а в минимальной – только восстановительные. Вещества, в составе молекул которых содержатся атомы в промежуточных степенях окисления, обладают редокс-амфотерностью, т.е. способностью вступать в реакции как с окислителями, так и с восстановителями (например, пероксид водорода).

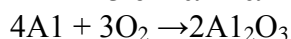
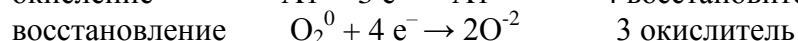
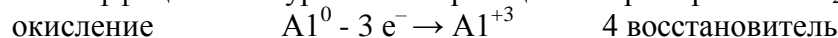
Типичные восстановители

1. Металлы.
2. Некоторые неметаллы с низкой электроотрицательностью: H<sub>2</sub>, C
3. Соединения, в которых элемент находится в низшей степени окисления: H<sub>2</sub>S<sup>-2</sup>, N<sup>-3</sup>H<sub>3</sub>, C<sup>-4</sup>H<sub>4</sub>, HCl<sup>-1</sup>.

Типичные окислители:

1. Наиболее электроотрицательные неметаллы: O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>.
2. Соединения, в которых элемент находится в высшей степени окисления: H<sub>2</sub>S<sup>+6</sup>O<sub>4</sub>, HN<sup>+5</sup>O<sub>3</sub>, KMn<sup>+7</sup>O<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub><sup>+6</sup>O<sub>7</sub>.

В реакции число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. На этом основании составляется электронный баланс и расставляются коэффициенты в уравнениях реакций. Например:  $\text{Al}^0 + \text{O}_2^0 \rightarrow \text{Al}_2^{+3}\text{O}_3^{-2}$

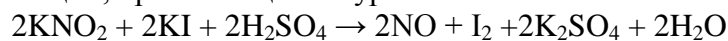


## 2. Классификация ОВР

Характерным признаком редокс-реакций является изменение степеней окисления:

Окислительно-восстановительные реакции бывают трех видов:

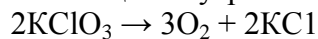
- **межмолекулярные**, в случае, когда окислитель и восстановитель входят в состав разных веществ. Например, в реакции, протекающей по уравнению



окислителем является нитрит калия ( $\text{N}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{N}^{2+}$ ), а восстановителем – иодид калия

( $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ ). Таким образом, в этом редокс-процессе участвуют две редокс-системы: NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/NO и I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>. Приведенное уравнение – пример межмолекулярных редокс-реакций, отличительной чертой которых является то, что атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе разных реагентов.

- **внутримолекулярные**, когда окислитель и восстановитель входят в состав одного вещества. Реакция внутримолекулярного окисления – восстановления:



- **диспропорционирования**, когда идентичные атомы одного вещества одновременно окисляются и восстанавливаются (самоокисление - самовосстановление). В реакциях диспропорционирования одна часть атомов одного и того же вещества выступает в роли окислителя, а

другая (в той же степени окисления) – в роли восстановителя. В реакциях внутримолекулярного окисления – восстановления атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе одной формульной единицы. Это могут быть атомы как одного элемента, но в разных степенях окисления, так и разных элементов. Разновидностями редокс-реакций являются реакции диспропорционирования:



• **компропорционирования**, если в исходных веществах один и тот же элемент находится в двух разных степенях окисления, а в продукте реакции — только в одной (промежуточной по отношению к исходным степеням окисления), то соответствующие ОВР относятся к реакциям компропорционирования или конмутации, например:  $\text{H}_2\text{S}^{-2} + \text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4 \rightarrow \text{S}^{+4}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

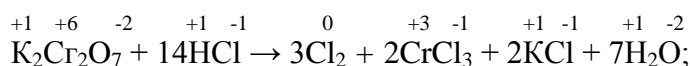
### 3. Методы составления ОВР

При составлении ОВР в настоящее время используются два метода подбора коэффициентов: метод электронного баланса и электронно-ионный метод или метод полуреакций. В обоих случаях исходят из того, что общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу электронов, принимаемых окислителем. Для подбора коэффициентов методом электронного баланса составляют схему реакции, определяют элементы, изменившие степень окисления, и составляют отдельные схемы электронного баланса для процессов окисления и восстановления. Те наименьшие числа, на которые необходимо умножить обе схемы, чтобы уравнивать число отданных и присоединенных электронов, и будут коэффициентами при окислителе и восстановителе. Затем подбирают коэффициенты для других веществ, участвующих в реакции.

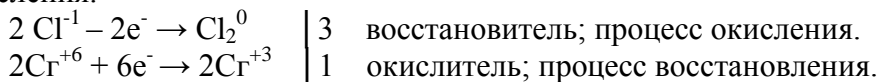
#### *Метод электронного баланса.*

Пример. а) Электронные уравнения для реакции:

Определим степени окисления элементов



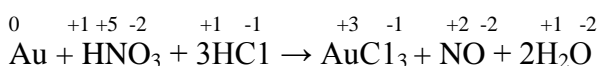
Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления.



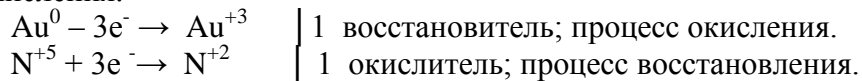
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – окислитель, восстанавливается.  $\text{HCl}$  – восстановитель, окисляется

б) Электронные уравнения для реакции:

Определим степени окисления элементов



Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления.

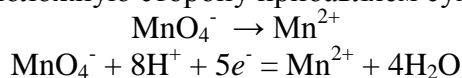


$\text{Au}$  – восстановитель, окисляется.  $\text{HNO}_3$  – окислитель, восстанавливается.

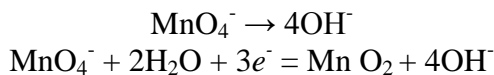
#### *Электронно-ионный метод или метод полуреакций.*

В этом методе степени окисления элементов не определяют. Электронно-ионный метод характеризует процессы, которые происходят в условиях протекания реакции. В растворах нет ионов  $\text{C}^{+3}$ , но есть ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . слабые электролиты, газы и нерастворимые вещества записываются в молекулярном виде. При составлении ионного уравнения для каждой полуреакции надо учитывать количество атомов кислорода и водорода в исходных веществах и продуктах реакции и их уравнивать по правилам конкретной среды.

Уравнивание в кислой среде: там, где не хватает кислорода, прибавляем  $\text{H}_2\text{O}$  (столько, сколько надо кислорода), а в противоположную сторону прибавляем суммарное число  $\text{H}^+$ .



Уравнивание в щелочной среде: в той части, где не хватает кислорода прибавляем  $\text{OH}^-$  (в 2 раза больше, чем надо кислорода), а в противоположную сторону прибавляем  $\text{H}_2\text{O}$  (в 2 раза меньше, чем группа  $\text{OH}^-$ ).



При протекании реакции в кислой среде в полуреакции могут быть только молекулы воды и  $\text{H}^+$ -ионы; в щелочной среде – только молекулы воды и  $\text{OH}^-$  ионы; в нейтральной – только молекулы воды.

Баланс атомов кислорода и водорода в окислительно-восстановительных реакциях

Левая часть полуреакции	Среда	В левую часть добавить на 1 атом O	В правую часть добавить
Недостаток O	$\text{pH} \leq 7$	$\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}^+$
	$\text{pH} > 7$	$2\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O}$
Избыток O	$\text{pH} < 7$	$2\text{H}^+$	$\text{H}_2\text{O}$
	$\text{pH} \geq 7$	$\text{H}_2\text{O}$	$2\text{OH}^-$

Пример а) (кислая среда)

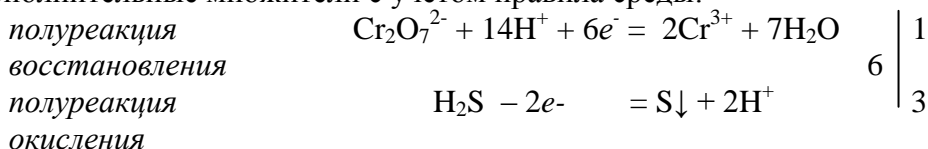


В ионной форме:



(здесь  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – окислитель,  $\text{H}^+$  – кислая среда,  $\text{H}_2\text{S}$  – восстановитель).

Составим электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, подбирая дополнительные множители с учётом правила среды:



Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты.

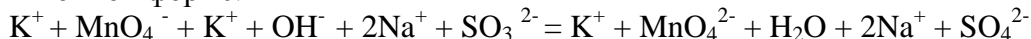
$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{S} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}^+$$

Сократив подобные члены, получим ионное уравнение, по которому составляют молекулярное уравнение.

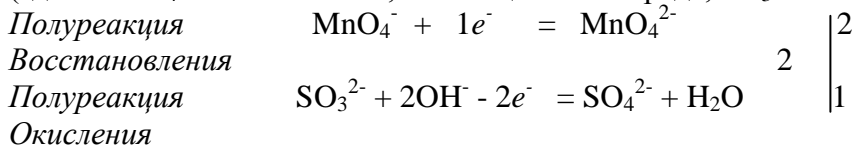
$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{S} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{S} \downarrow$$


б) (щелочная среда)  $\text{KMnO}_4 + \text{KOH} + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

В ионной форме:

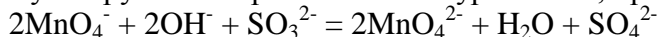


(здесь  $\text{MnO}_4^-$  – окислитель,  $\text{OH}^-$  – щелочная среда,  $\text{SO}_3^{2-}$  – восстановитель).

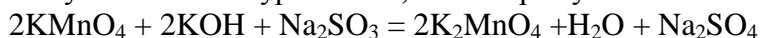


Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты.



Получили ионное уравнение, по которому составляют молекулярное.



Молярная масса эквивалента вещества определяется как произведение молярной массы вещества на фактор эквивалентности этого вещества.  $M(f_{\text{ЭКВ}(X)}) = f_{\text{ЭКВ}(X)} \cdot M(X)$ . Фактор эквивалентности вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции, вычисляется по формуле  $f_{\text{ЭКВ}(X)} = 1/n$ , где  $n < 1$  – число электронов, которое отдает или присоединяет одна частица вещества.

#### 4. Факторы, влияющие на протекание ОВР

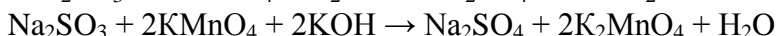
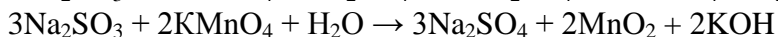
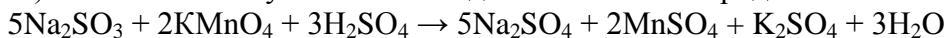
Окислительно-восстановительная реакция протекает в том направлении, в котором осуществляется полуреакция с более высоким значением потенциала. Поэтому факторы, влияющие на величину потенциала, оказывают влияние и на направление протекания ОВР. К таким факторам относятся:

- 1) концентрация иотенциалоиределяющих ионов;
- 2) величина рН раствора;
- 3) температура раствора.

Рассмотрим характер влияния каждого из этих факторов на направление протекания ОВР:

Влияние среды на характер реакций. Будет ли данное соединение окислителем или восстановителем, нередко определяется средой, в которой протекает реакция. От среды зависят продукты взаимодействия одних и тех же реагентов. Это можно проиллюстрировать на следующем примере. Перманганат калия – сильный окислитель, причем наибольшую окислительную активность ионы  $(Mn^{+7}O_4)^-$  проявляют в сильноокислой среде, восстанавливаясь до ионов  $Mn^{2+}$ , несколько меньшую – в нейтральной, а также в слабоокислой и слабощелочной средах, в которых они восстанавливаются до  $Mn^{+4}O_2$ , и минимальную – в сильнощелочной среде, восстанавливаясь до иона  $(Mn^{+6}O_4)^{2-}$ . Это объясняется тем, что в кислой среде ионы водорода внедряются в анионы  $(MnO_4)^-$ , вызывая ослабление связи между атомами марганца и кислорода, и тем самым облегчают действие восстановителя. В нейтральной среде деформация анионов  $(MnO_4)^-$  значительно меньше, так как поляризующее действие молекул воды гораздо слабее, чем влияние ионов  $H^+$  Гидроксид – ионы, наоборот, даже несколько упрочняют связь Mn-O.

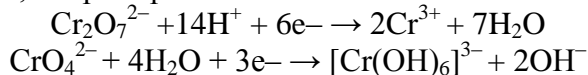
Итак, в сильноокислой среде (концентрация ионов  $H^+$  велика) связываются все атомы кислорода иона  $(MnO_4)^-$ , в среде, близкой к нейтральной (концентрация  $H^+$  незначительна) связывается лишь половина этих атомов, наконец, в сильнощелочной среде (концентрация  $H^+$  исчезающе мала) ионы  $H^+$  не могут связать ни одного атома кислорода. Сказанное иллюстрируют реакции:



Отсюда становится понятным, что для проведения реакций в нейтральной среде необходимо использовать активные окислители, а реакции в щелочной среде следует проводить при нагревании с энергичными восстановителями.

Для создания кислой среды обычно используют разбавленную серную кислоту, так как азотная кислота проявляет окислительные свойства, а хлороводородная кислота обладает восстановительными свойствами. Для создания щелочной среды прибавляют раствор NaOH или KOH.

Влияние среды на характер окислительно-восстановительной реакции проявляется и в том, что некоторые элементы в одной и той же степени окисления в кислой и щелочной средах образуют соединения различных форм, например



Первая реакция протекает в кислой среде, вторая – в щелочной среде. Между дихромат- и хромат – ионами существует равновесие  $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 2H^+$  смещающееся в кислой среде влево, а в щелочной – вправо, в кислой среде  $Cr^{3+}$  существует в виде гидратированного катиона, в щелочной – в виде аниона  $[Cr(OH)_6]^{3-}$ .

Если в результате реакции возрастает число атомов кислорода, связанных с атомом-восстановителем (анион бескислородной кислоты превращается в анион кислородной кислоты, анион с меньшим числом атомов O превращается в анион с большим числом атомов O, катион с небольшим зарядом превращается в анион и т. д.), то среда влияет на восстановительные свойства. В подобных случаях протекание процесса облегчается в щелочной среде, так как поставщиком атомов кислорода являются ионы  $OH^-$ . Наоборот, характерный для атома-окислителя переход, связанный с уменьшением числа присоединенных атомов O (кислородсодержащий анион трансформируется в бескислородный катион, анион с большим числом атомов O переходит в

анион с меньшим числом атомов О и т. д.), облегчается в кислой среде (см. приведенные реакции с  $\text{KMnO}_4$ ).

Кислая среда способствует процессам, в которых расход ионов  $\text{H}^+$  на восстановление больше расхода ионов  $\text{OH}^-$  на окисление. В противоположных случаях целесообразно применение щелочной среды. Если же расход  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов отличается не сильно, то реакцию можно проводить и в нейтральной среде (см. восстановление  $\text{KMnO}_4$ ).

На течение процессов может оказать влияние не только природа вещества, служащего средой, но и его концентрация. Иногда это влияние усложняется действием температуры. Так, реакция диспропорционирования хлора в щелочном растворе в зависимости от условий протекает по-разному:

при нагревании в концентрированном растворе



в холодном разбавленном растворе  $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

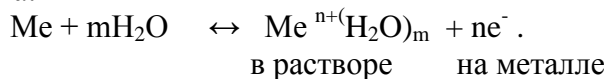
В ряде случаев, меняя среду, можно даже изменить направление процесса. Так, реакция  $3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + 5\text{HI}$  в щелочной среде идет слева направо, а в кислой – справа налево. Примером процесса, еще более чувствительного к среде, может служить взаимодействие  $\text{H}_2\text{O}_2$  с  $\text{I}_2$  и  $\text{HIO}_3$ . В сильноокислой среде пероксид водорода окисляет иод согласно уравнению  $\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , а в несколько менее кислой среде восстанавливает иодноватую кислоту  $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HIO}_3 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + 5\text{O}_2$

Весьма сложно происходит восстановление азотной кислоты. Состав образующейся смеси продуктов восстановления ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др.) зависит от природы восстановителя, концентрации кислоты и температуры.

Атомы в максимальной степени окисления могут проявлять только окислительные свойства, а в минимальной — только восстановительные. Вещества, в составе молекул которых содержатся атомы в промежуточных степенях окисления, обладают редокс-амфотерностью, т.е. способностью вступать в реакции, как с окислителями, так и с восстановителями (например, пероксид водорода).

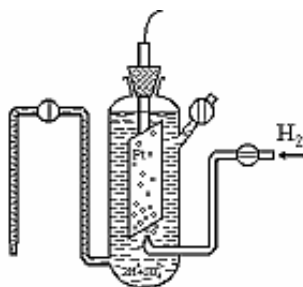
## 5. Электродные потенциалы и направление ОВР

Количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств веществ в водных растворах являются значения электродных или окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих полуреакций. Если металлическую пластинку опустить в воду или раствор, содержащий ионы этого металла, то на границе раздела металл–раствор за счет процессов растворения-осаждения металла возникает разность или скачок потенциала, который зависит от природы металла, концентрации раствора, а также от температуры. Этот скачок называется электродным потенциалом данного металла. Указанное равновесие выражается уравнением, учитывающим гидратацию иона:



Потенциал, соответствующий данному равновесию, называется равновесным электродным потенциалом. Электродный потенциал представляет собой разность потенциалов, возникающую на границе раздела электрод — раствор электролита. Абсолютные значения потенциалов экспериментально определить невозможно, поэтому на практике используются их относительные значения, измеренные по отношению к стандартному водородному полужелементу (электроду) (рис. 10.1), потенциал которого принимают равным нулю:  $\phi_{298}^0 (2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2) = 0$ . Стандартный водородный электрод состоит из сосуда с 1 н. раствором кислоты, в которую опущен платиновый электрод, контактирующий с газообразным водородом, находящимся под давлением  $P = 101,3$  кПа. На электроде устанавливается равновесие  $2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{H}_2(\text{г})$ . Нулевое значение  $\phi^0$  для этого электрода определяется и тем, что  $\Delta G_f^0(\text{H}^+) = \Delta G_f^0(\text{H}_2) = 0$ .





**Рис. 10.1. Стандартный водородный электрод**

Платина используется вследствие ее инертности, а также потому, что она является катализатором переноса электрона (процесс установления равновесия ускоряется, но само состояние равновесия, то есть функции  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ , остается неизменными при постоянной температуре). Потенциалы, определенные относительно стандартного электрода в стандартных условиях (то есть  $\varphi^{\circ}_{298}$ ) табулированы. Для металлов по химическим данным (Н.Н. Бекетовым), а затем путем измерения  $\varphi^{\circ}_{298}$  установлен ряд активности металлов, который в настоящее время имеет название электрохимический ряд напряжения металлов

Потенциалы, измеренные в стандартных условиях (концентрации ионов равны 1 моль/л, давление водорода равно 101,325 кПа, температура - 25°C) называются стандартными электродными или стандартными окислительно-восстановительными потенциалами и обозначаются символом  $\varphi^{\circ}$  или  $E^{\circ}$ . Их значения используются для характеристики реакций, протекающих в стандартных условиях. Количественной мерой окислительно-восстановительной способности данной сопряженной окислительно-восстановительной пары является величина ее электродного или окислительно-восстановительного потенциала  $\varphi$ , которая зависит от:

- природы окисленной и восстановленной формы данной сопряженной пары;
- соотношения концентраций окисленной и восстановленной формы данной сопряженной пары;
- температуры.

Если же реакция протекает в других условиях, то для ее описания используются равновесные потенциалы, которые рассчитываются по уравнению Нернста:

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{c(\text{восст})}{c(\text{окисл})}.$$

Если в уравнение Нернста подставить числовые значения  $R$  (8,314).  $F$  (96486) и принять температуру равной 298 К. то оно принимает вид:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{восст})}{c(\text{окисл})}.$$

Из уравнения Нернста следует, что величина потенциала зависит от концентраций восстановленной и окисленной форм элемента. Если в реакции принимает участие металл, то величина электродного потенциала зависит лишь от концентрации ионов этого металла (его окисленной формы) в растворе. Концентрация самого металла (восстановленной формы), как величина постоянная, в уравнение Нернста не подставляется. Кроме того, если в полуреакции принимают участие ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ . их концентрации также влияют на величину потенциала.

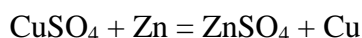
Используя значения электродных или окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций, можно выполнить следующие операции:

1. Оценить окислительно-восстановительные свойства соответствующих веществ.
2. Предсказать принципиальную возможность осуществления реакции в указанном направлении.
3. Определить направление протекания реакции.
4. Выбрать наиболее вероятную реакцию из нескольких возможных.
5. Рассчитать значение константы химического равновесия данной реакции.

Устройство, состоящее из двух электродов, электролиты которых особым образом контактируют друг с другом, а металлические пластинки (или другие конструкционные материалы электродов) соединены проводником электричества, называется гальваническим элементом. Реально скачки потенциала возникают на всех границах раздела фаз, но гальванические элементы, используемые для измерения, составляются таким образом, чтобы вклад потенциалов, кроме тех, которые возникают в самих электродах, был сведен к минимуму. В этом случае электродвижущая сила  $E$  гальванического элемента рассчитывается как разница потенциалов электродов:  $E = \varphi_1 - \varphi_2$ , где  $\varphi_1$  - потенциал катода, т.е. электрода, на котором происходит восстановление;  $\varphi_2$  - потенциал анода, т.е. электрода, на котором происходит окисление. Электродвижущая сила, как и потенциалы, измеряется в вольтах.

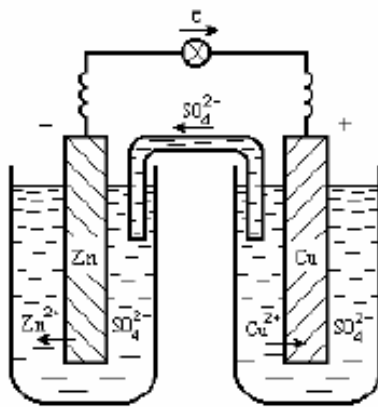
Если окислительно-восстановительную реакцию осуществить так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены, и создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), то во внешней цепи возникает направленное движение электронов – электрический ток.

Подробно разберём процессы, протекающие в так называемом медно-цинковом элементе (элементе Даниэля-Якоби (рис.10.2.)). В нём используется одна из простейших окислительно-восстановительных реакций:



Более активный по ряду напряжений цинк вытесняет менее активную медь из её соли. В сокращённом ионном виде:  $\text{Cu}^{2+}$ (окислитель) +  $\text{Zn}^0$ (восстановитель) =  $\text{Cu}^0$ (восстановленная форма окислителя) +  $\text{Zn}^{2+}$ (окисленная форма восстановителя).

Гальванический элемент Даниэля-Якоби состоит из медной и цинковой пластинок, опущенных в растворы своих солей. На поверхности цинковой пластинки устанавливается равновесие  $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$ , которому соответствует потенциал  $\varphi^0 = -0,76$  В. На поверхности медной пластинки устанавливается равновесие  $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$ , которому соответствует равновесный потенциал  $\varphi^0 = +0,34$  В.

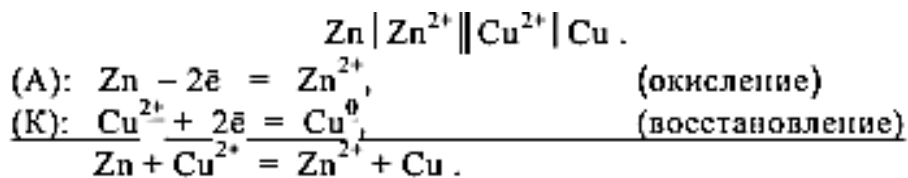


**Рис. 10.2. Медно-цинковый гальванический элемент:**

**(1 – цинковый электрод – анод; 2 – медный электрод – катод;**

**3 – ионный ключ- электролит, проводящий ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 4 – электронный проводник**

Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, поэтому при замыкании внешней цепи электроны будут переходить от цинка (анод) к меди (катод). В результате этого процесса равновесие на аноде (Zn) сместится вправо и в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка (происходит растворение анода). В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет выделение меди на катоде. Устройства, в которых на электродах самопроизвольно протекают окислительно-восстановительные реакции, в результате которых получается электрическая энергия, называются гальваническими элементами. Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется анодом; другой электрод, на котором осуществляется процесс восстановления, называется катодом. Схема гальванического элемента, заменяющая рисунок, записывается следующим образом:



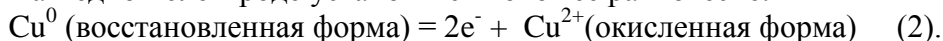
В процессе работы на его поверхности будет выделяться медь; поэтому, если взять, к примеру, электрод из графита, то он всё равно превратится, по сути, в медный.

На цинковом электроде цинк будет переходить в раствор в виде  $\text{Zn}^{2+}$ , выделяющиеся электроны накапливаются на цинковой пластине, которая заряжается отрицательно:



Накопившийся на пластине отрицательный заряд будет притягивать ионы обратно и установится равновесие (1) между электронами и металлическим цинком в объёме электрода и ионами цинка в растворе. То есть первоначально ничтожно малое количество цинка перейдёт в раствор, пластина зарядится отрицательно и дальнейшее растворение прекратится.

На медном электроде установится похожее равновесие:



Но так как медь менее активный по сравнению с цинком металл, то она менее активно будет переходить в раствор и потенциал на медной пластине в состоянии равновесия будет менее отрицательным, чем на цинковом. Поэтому между медным и цинковым электродами возникнет разность потенциалов (электродвижущая сила). Чтобы его посчитать, воспользуемся таблицей стандартных электродных потенциалов:

$$E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0,337\text{В} - (-0,763\text{В}) = +1,100\text{В}$$

Следует отметить, что это напряжение будет наблюдаться только в стандартных условиях - при температуре  $25^\circ\text{C}$  и активной концентрации ионов меди и цинка в растворе по 1 моль/л.

Для условной записи гальванических элементов существует ряд правил.

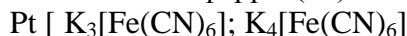
1. Справа записывается катод, слева - анод, иными словами, электроды записываются слева направо в порядке возрастания потенциала.
2. Вещества, входящие в состав одной фазы, записываются через запятую. При необходимости для растворенных веществ указывается концентрация, а для газообразных — парциальное давление. Например;

платина, насыщенная водородом при 101 кПа - Pt,  $\text{H}_2 p = 101 \text{ кПа}$ ;

серебро, покрытое слоем хлорида серебра, - Ag, AgCl;

электролит, содержащий хлорид калия, - KCl,  $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$ .

3. Границы раздела: проводник I рода - проводник II рода обозначается одной вертикальной чертой. Например, стандартный водородный электрод (платина, насыщенная водородом при 101 кПа, находящаяся в растворе, в котором поддерживается активность ионов водорода, равная 1: Pt,  $\text{H}_2 p = 101 \text{ кПа} | \text{HCl}, a(\text{H}^+) = 1$ . Редокс-электрод, состоящий из платины и раствора, содержащего гексацианоферрат(II) калия и гексацианоферрат(III) калия записывается так:



4. Контакт электролитов через солевой мостик, устраняющий диффузионный потенциал, обозначается двойной вертикальной чертой ||. Гальванический элемент, в котором протекает реакция  $\text{Fe}(\text{тв}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{водн}) \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}(\text{водн})$  имеет условную запись:



При работе гальванического элемента электроны перемешаются от анода к катоду, в этом же направлении через солевой мостик перемещаются и катионы; анионы через солевой мостик перемешаются от катода к аноду. В отличие от электролитической ячейки, в которой электрический ток потребляется, в гальваническом элементе, в котором электрический ток образуется, знак катода «+», а знак анода «-».

Стандартные электродные потенциалы – табличные величины. Чем больше стандартный электродный потенциал, тем большей окислительной способностью характеризуется катион металла и тем меньшей восстановительной способностью обладает сам металл. Наоборот, чем

меньше стандартный электродный потенциал, тем меньше окислительная способность катиона металла и тем больше восстановительная способность металла.

Пример:  $\varphi^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ В}$ ;  $\varphi^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$ . Ион серебра является достаточно сильным окислителем (вспомните его применение для обнаружения альдегидов), а цинк – сильный восстановитель. Положительное значение  $\varphi^{\circ}$  имеют окислительно-восстановительные пары, в которых окисленная форма присоединяет электроны легче, чем катион водорода в эталонной паре. Отрицательное значение  $\varphi^{\circ}$  имеют окислительно-восстановительные пары, в которых окисленная форма присоединяет электроны труднее, чем  $\text{H}^+$  в эталонной паре. Следовательно, чем больше (т. е. положительнее) значение  $\varphi^{\circ}$  данной сопряженной окислительно-восстановительной пары, тем сильнее выражены ее окислительные свойства, а восстановительные свойства – соответственно слабее.

Сопоставляя потенциалы сопряженных пар, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, можно заранее определить направление, в котором будет самопроизвольно протекать та или иная реакция. При взаимодействии двух сопряженных окислительно-восстановительных пар окислителем всегда будет окисленная форма той пары, потенциал которой имеет **более положительное** значение.

Пример. В реакционной смеси содержатся две сопряженные окислительно-восстановительные пары:  $\text{I}_2, \text{I}^-$ ,  $\varphi^{\circ}(\text{I}_2^0, \text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ ;  $\text{S}, \text{H}_2\text{S}$ , ( $\varphi^{\circ}(\text{S}^0, \text{H}_2\text{S}^{-2}) = 0,17 \text{ В}$ ).

Так как первая пара содержит более сильный окислитель ( $\text{I}_2$ ), чем вторая пара ( $\text{S}$ ), то в стандартных условиях самопроизвольно пойдет реакция, в которой окислителем будет  $\text{I}_2$ , а восстановителем  $\text{H}_2\text{S}$ :  $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HI} + \text{S}$ .

Для определения направления окислительно-восстановительной реакции можно также пользоваться величиной ее ЭДС. ЭДС окислительно-восстановительной реакции в стандартных условиях ( $E^{\circ}$ ) численно равна разности стандартных потенциалов сопряженных окислительно-восстановительных пар, участвующих в реакции:  $E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{ок}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст}}$ .

Условием самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции является положительное значение ее ЭДС, т. е.  $E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{ок}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст}} > 0$ . С учетом этого условия для самопроизвольно протекающей окислительно-восстановительной реакции значение  $\varphi$  окислительно-восстановительной пары, выступающей окислителем, должно быть больше  $\varphi$  второй окислительно-восстановительной пары, играющей роль восстановителя в данной реакции. Так, в рассмотренном выше примере:  $E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{ок}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст}} = 0,54 - 0,17 = 0,37 \text{ В}$

Если  $E^{\circ} = 0$ , то равновероятно протекание окислительно-восстановительной реакции, как в прямом, так и в обратном направлении, и это является условием возникновения химического равновесия для окислительно-восстановительного процесса. Количественной характеристикой протекания любых обратимых процессов является константа равновесия  $K$ , которая связана с изменением стандартной энергии Гиббса следующим соотношением:  $\Delta G^{\circ} = -2,3RT \lg K$

С другой стороны, изменение стандартной энергии Гиббса связано с ЭДС окислительно-восстановительной реакции соотношением:  $\Delta G^{\circ} = -zFE^{\circ}$  где  $F = 96\,500 \text{ Кл/моль}$ ;  $z$ -число электронов, принимающих участие в элементарном процессе.

Из этих двух уравнений следует:  $E^{\circ} = (2,3RT \lg K)/(zF)$  или  $\lg K = (zFE^{\circ})/(2,3RT)$ .

Пользуясь этими выражениями, можно рассчитать константу равновесия любой окислительно-восстановительной реакции, но реальное значение она будет иметь только для тех реакций, ЭДС которых менее  $0,35 \text{ В}$ , так как при больших ЭДС реакции рассматриваются как практически необратимые. Поскольку ЭДС отдельных стадий окислительно-восстановительных реакций, протекающих в живых системах, обычно не превышает  $0,35 \text{ В}$  ( $|E^{\circ}| < 0,35 \text{ В}$ ), то большинство из них практически обратимы, причем обратимость процесса выражена тем сильнее, чем величина  $|E^{\circ}|$  ближе к нулю. Измерение электродвижущих сил особым образом составленных гальванических элементов лежит в основе одного из физико-химических методов анализа – потенциометрии. Потенциометрия – незаменимый во многих случаях метод определения концентрации физиологически активных ионов ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и др.) в биологических жидкостях (крови, спинномозговой жидкости и др.) и тканях организма. Гальванические элементы, используемые в потенциометрии, состоят из измерительного электрода и электрода

сравнения. Измерительный электрод должен правильно и воспроизводимо отражать свойства раствора (в частности, активность ионов, концентрации веществ).

Ионно-металлический электрод, представляющий собой металл, опущенный в раствор соли этого металла, функционирует как измерительный электрод. Пример - серебряный электрод  $\text{Ag} | c(\text{Ag}^+) = x$ . В силу многих причин (взаимодействие с водой, образование оксидных пленок и др.) не все металлы могут быть использованы для изготовления электродов, измеряющих активность их катионов. В этом случае часто используют мембранные электроды, способные давать потенциалы, зависящие от активности ограниченного числа ионов, а в некоторых случаях – только одного типа ионов. Такие электроды называют ионоселективными. Примером ионоселективного электрода является стеклянный электрод, потенциал которого зависит от активности ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Электроды, приготовленные из специальных сортов стекла, могут быть селективны по отношению к ионам натрия, кальция, серебра и др.

Электроды сравнения должны иметь практически постоянный потенциал. Наиболее употребительными электродами сравнения являются каломельный и хлорсеребряный. Потенциалы этих электродов при разных значениях концентрации внутреннего электролита (0,1 моль/л, 1 моль/л, насыщенный раствор) и при разных температурах приводятся в справочниках. Хлорсеребряный электрод представляет собой покрытую слоем хлорида серебра серебряную проволоку, помещенную в раствор хлорида калия. Если в собранном гальваническом элементе измерительный электрод – катод, то хлорсеребряный электрод функционирует как анод:  $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{Cl}^-$ ,  $c(\text{Cl}^-) = \text{const} ||$  измерительный электрод. В нем протекает полуреакция окисления, в ходе которой образующиеся ионы серебра связываются в малорастворимое соединение:  $\text{Ag} - e^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ . Этим предотвращается накопление ионов серебра сверх количества, определяемого растворимостью хлорида серебра в присутствии одноименного иона (постоянство концентрации ионов серебра очень важно, так как от нее зависит потенциал серебряной проволоки, т.е. электрода).

## ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### Окислительно-восстановительные реакции

*Цель:* формирование у студентов знаний об окислительно-восстановительных процессах, электродных потенциалах и ЭДС окислительно-восстановительных реакциях.

*Задачи:* • изучить методы составления и направление протекания ОВР.

- иметь понятия об электродных потенциалах и гальванических элементах.
- знать условия самопроизвольного и равновесного протекания окислительно-восстановительных реакций.

#### Методика выполнения блочно-модульных заданий

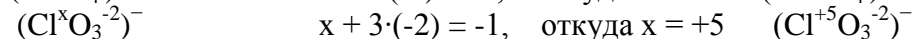
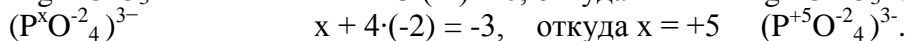
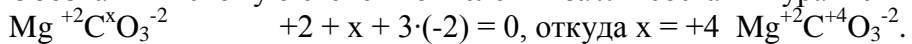
**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по лекциям и учебным пособиям.

**Задание 2.** Определить степени окисления элементов в соединениях  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{PO}_3^{3-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $(\text{Cl}^+, \text{Cl}^{+3}, \text{Cl}^{+7})$ . Для элемента последней частицы определить окислительно-восстановительные свойства.

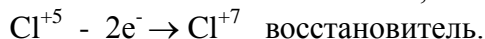
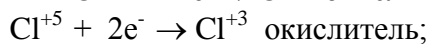
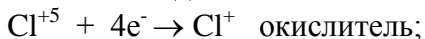
Ответ.

Степень окисления – это условный заряд атома, рассчитанный исходя из того, что молекула состоит из ионов. В молекуле сумма степеней окисления всех элементов равна нулю, а в ионе – заряду иона.

Обозначим искомую степень окисления за  $x$  и составим уравнения.



Окислительно-восстановительные свойства для элемента последней частицы  $\text{Cl}^{+5}$ :

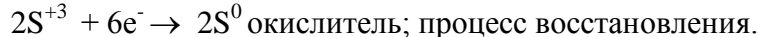


**Задание 3.** Определить характер окислительно-восстановительного процесса в переходах: а)  $S_2O_3^{2-} \rightarrow S$ ; б)  $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$

Ответ.

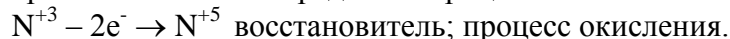
а) Рассчитать степени окисления элементов  $S^{+3}_2O_3^{2-} \rightarrow S^0$

Составить электронный баланс и определить процесс

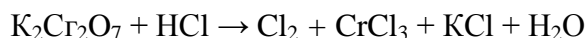


б) Рассчитать степени окисления элементов  $N^{+3}O_2^- \rightarrow N^{+5}O_3^-$

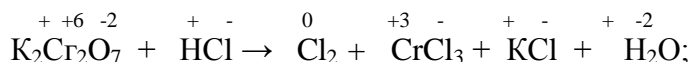
Составить электронный баланс и определить процесс



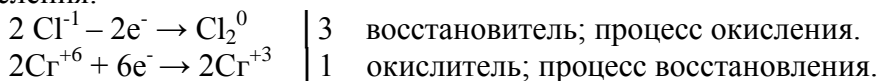
**Задание 4.** Методом электронного баланса расставить коэффициенты в уравнении реакции протекающей по схеме:



Ответ. При составлении ОВР в настоящее время используются два метода подбора коэффициентов: метод электронного баланса и электронно-ионный метод или метод полуреакций. В обоих случаях исходят из того, что общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу электронов, принимаемых окислителем. Для подбора коэффициентов **методом электронного баланса** составляют схему реакции, определяют элементы, изменившие степень окисления, и составляют отдельные схемы электронного баланса для процессов окисления и восстановления. Те наименьшие числа, на которые необходимо умножить обе схемы, чтобы уравнивать число отданных и присоединенных электронов, и будут коэффициентами при окислителе и восстановителе. Затем подбирают коэффициенты для других веществ, участвующих в реакции. Определим степени окисления элементов

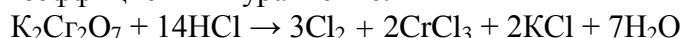


Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления.



$K_2Cr_2O_7$  – окислитель, восстанавливается;  $HCl$  – восстановитель, окисляется.

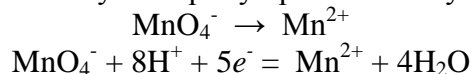
Расставим полностью коэффициенты в уравнение.



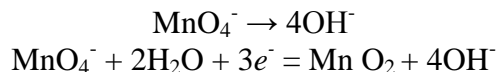
**Задание 5.** Расставить коэффициенты электронно-ионным методом в уравнении реакции протекающей по схеме:  $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + H_2S = Cr_2(SO_4)_3 + H_2O + S + K_2SO_4$

Ответ. В электронно-ионном методе степени окисления элементов не определяют. Электронно-ионный метод характеризует процессы, которые происходят в условиях протекания реакции. В растворах нет ионов  $S^{+3}$ , но есть ионы  $S_2O_4^{2-}$ . Слабые электролиты, газы и нерастворимые вещества записываются в молекулярном виде. При составлении ионного уравнения для каждой полуреакции надо учитывать количество атомов кислорода и водорода в исходных веществах и продуктов реакции и их уравнивать по правилам конкретной среды.

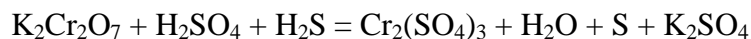
Уравнивание в кислой среде: там, где не хватает кислорода, прибавляем  $H_2O$  (столько, сколько надо кислорода), а в противоположную сторону прибавляем суммарное число  $H^+$ .



Уравнивание в щелочной среде: в той части, где не хватает кислорода прибавляем  $OH^-$  (в 2 раза больше, чем надо кислорода), а в противоположную сторону прибавляем  $H_2O$  (в 2 раза меньше, чем группа  $OH^-$ ).

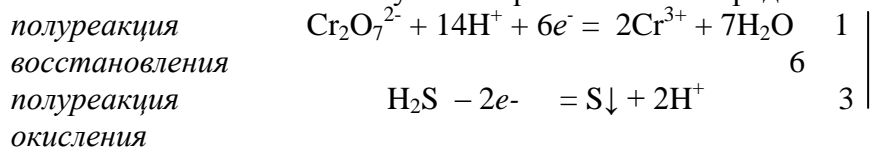


При протекании реакции в кислой среде в полуреакции могут быть только молекулы воды и  $H^+$ -ионы; в щелочной среде – только молекулы воды и  $OH^-$  ионы; в нейтральной – в левой части только молекулы воды.



В ионной форме:  $2\text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{S} = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{S} + 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$   
(здесь  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – окислитель,  $\text{H}^+$  – кислая среда,  $\text{H}_2\text{S}$  – восстановитель).

Составим электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, подбирая дополнительные множители с учётом правила кислой среды:

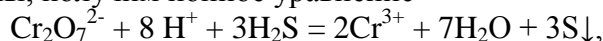


Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

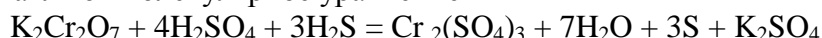
Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты.

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{S} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}\downarrow + 2\text{H}^+$$

Сократив подобные члены, получим ионное уравнение



по которому составляют молекулярное уравнение

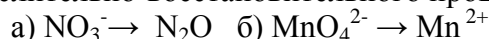


### Вариант 1

1. Сущность окислительно-восстановительных реакций. Процессы окисления и восстановления.

2. Определить степени окисления элементов в соединениях:  $\text{PH}_4^+$ ,  $\text{CaClO}_2$ ,  $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_4\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  ( $\text{O}^{-2}$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^0$ ,  $\text{O}^{+2}$ ). Для элемента последней частицы определить окислительно-восстановительные свойства.

3. Определить характер окислительно-восстановительного процесса в переходах:



4. Методом электронного баланса расставить коэффициенты в уравнении реакции протекающей по схеме:  $\text{Ca} + \text{HNO}_3_{\text{разб.}} \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

5. Расставить коэффициенты электронно-ионным методом в уравнении реакции протекающей по схеме:  $\text{KNCS} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

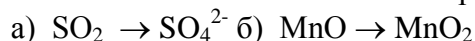
Определить факторы эквивалентности окислителя и восстановителя.

### Вариант 2

1. Изменение степеней окисления атомов реагирующих веществ как результат переноса электронов или переноса атомов. Окислители. Восстановители.

2. Определить степени окисления элементов в соединениях:  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$  ( $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$ ,  $\text{Mn}^{+6}$ ,  $\text{Mn}^{+7}$ ). Для элемента последней частицы определить окислительно-восстановительные свойства.

3. Определить характер окислительно-восстановительного процесса в переходах:



4. Методом электронного баланса расставить коэффициенты в уравнении реакции протекающей по схеме:  $\text{Ca} + \text{HNO}_3_{\text{разб.}} \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

5. Расставить коэффициенты электронно-ионным методом в уравнении реакции протекающей по схеме:  $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{HCOOH} + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

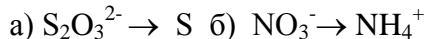
Определить факторы эквивалентности окислителя и восстановителя.

### Вариант 3

1. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Подбор коэффициентов: методы электронного баланса и ионно-электронный.

2. Определить степени окисления элементов в соединениях:  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ , ( $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Cl}^{+3}$ ,  $\text{Cl}^{+5}$ ,  $\text{Cl}^{+7}$ ). Для элемента последней частицы определить окислительно-восстановительные свойства.

3. Определить характер окислительно-восстановительного процесса в переходах:



4. Методом электронного баланса расставить коэффициенты в уравнении реакции протекающей по схеме:  $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \text{к.} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

5. Расставить коэффициенты электронно-ионным методом в уравнении реакции протекающей по схеме:  $\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Определить факторы эквивалентности окислителя и восстановителя.

### Лабораторная работа “Окислительно-восстановительные реакции”

Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

Наиболее часто в качестве окислителей выступают  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  и ее соли,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$  и других благородных металлов и т. д. В качестве восстановителей чаще всего выступают атомы металлов, водород,  $\text{C}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и ее соли,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  и др. Вещества, у которых атомы находятся в промежуточной степени окисления, могут выступать в зависимости от условий, как в роли окислителей, так и в роли восстановителей (например,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{S}$  и др.).

Особенность  $\text{H}_2\text{O}_2$  как окислителя и как восстановителя в разных средах:

в кислой среде:  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ ; в первой реакции она является окислителем, во второй — восстановителем;

в щелочной среде:  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

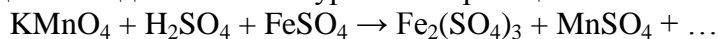
*Приборы и реактивы:* алюминиевая фольга или пластинки (цинковая, железная, можно гвоздь); порошок  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ; растворы: иода; серной кислоты ( $c_{\text{ЭКВ}}=2$  моль/л),  $\text{HNO}_3$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=2$  моль/л,  $\rho=1,52$  г/см<sup>3</sup>),  $\text{KMnO}_4$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л);  $\text{KOH}$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=2$  моль/л);  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л),  $\text{NaNO}_2$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л);  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л);  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л);  $\text{NaBiO}_3$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л);  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л),  $\text{CuSO}_4$  ( $c_{\text{ЭКВ}}=0,5$  моль/л);  $\text{HNO}_3$  (1:1);  $\text{KI}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; хлорной воды.

**Опыт 1. Восстановление ионов меди металлическим железом.** В фарфоровую чашку или пробирку налить 3-5 мл раствора  $\text{CuSO}_4$  и погрузить туда на несколько минут очищенный наждачной бумагой железный гвоздь или железную проволоку. Сделать соответствующий вывод и написать уравнение реакции в молекулярной и ионной формах. Будет ли самопроизвольно протекать эта реакция?

**Опыт 2. Окисление ионов иода хлорной водой.** В пробирку налить 2-3 мл раствора  $\text{KI}$ , по каплям прибавить хлорную воду и наблюдать за происходящей реакцией. Затем содержимое пробирки разбавить водой до образования желтой окраски и прибавить несколько капель раствора крахмала. Сделать соответствующий вывод и написать уравнение реакции между  $\text{KI}$  и  $\text{Cl}_2$  в молекулярной и ионной формах. Будет ли самопроизвольно протекать эта реакция?

**Опыт 3. Восстановление иода до иодид-ионов сульфитом натрия.** В пробирку налить 1-2 мл раствора иода и прибавлять до обесцвечивания раствора свежеприготовленный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Сделать соответствующий вывод и закончить уравнение реакции  $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

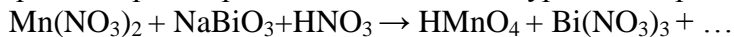
**Опыт 4. Окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  ионами  $\text{MnO}_4^-$ .** Налить в пробирку 1-2 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  и столько же  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем по каплям приливать раствор  $\text{FeSO}_4$  полного обесцвечивания раствора. Сделать соответствующий вывод и закончить уравнение реакции



**Опыт 5. Окисление ионов  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$ .** 1. Внести в пробирку 1-2 капли  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , добавить на кончике шпателя немного  $\text{PbO}_2$ , прилить 2-3 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1) и осторожно при перемешивании нагреть жидкость до кипения. Дать раствору отстояться. На основании изменения окраски сделать соответствующий вывод. Закончить уравнение реакции  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \dots$



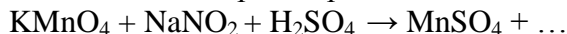
2. Окисление  $Mn^{2+}$  можно провести висмутатом натрия  $NaBiO_3$ . Оно удобно тем, что не требует подогревания. Опыт провести аналогично предыдущему, а вместо  $PbO_2$  прибавить без подогревания раствора  $NaBiO_3$ . Закончить уравнение реакции



**Опыт 7. Влияние реакции среды на восстановление 1.** В пробирку налить 1-2 мл  $KMnO_4$ , 1-2 мл концентрированного раствора  $KOH$  и по каплям приливать свежеприготовленный раствор нитрита натрия  $NaNO_2$  до перехода малиновой окраски в зеленую. Закончить уравнение реакции.  $KMnO_4 + NaNO_2 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + \dots$

2. В пробирку налить 1-2 мл раствора  $KMnO_4$ , 1-2 мл воды и по каплям прибавлять раствор  $NaNO_2$  до образования темно-коричневого осадка. Закончить уравнение реакции  $KMnO_4 + NaNO_2 + H_2O \rightarrow MnO_2 + \dots$

3. В пробирку налить 1-2 мл раствора  $KMnO_4$ , 1-2 мл раствора  $H_2SO_4$  и по каплям приливать до обесцвечивания раствор  $NaNO_2$ . Закончить уравнение реакции



**Опыт 8. Восстановительные свойства пероксида водорода в кислой среде.** 1. Насыпать в пробирку шпателем порошок  $MnO_2$ , налить раствор  $HNO_3$  до кислой реакции (проба лакмусовой бумажкой) и по каплям прибавить  $H_2O_2$  до растворения осадка. Закончить уравнение реакции  $MnO_2 + HNO_3 + H_2O_2 \rightarrow Mn(NO_3)_2 + \dots$

2. В пробирку налить 1-2 мл раствора  $KMnO_4$ , 1-2 мл раствора  $H_2SO_4$  и по каплям прибавлять  $H_2O_2$  до обесцвечивания раствора. Закончить уравнение реакции



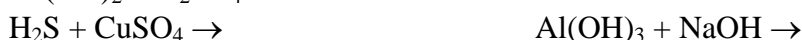
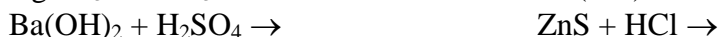
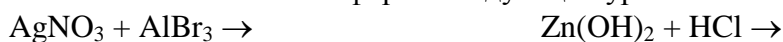
## ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ МОДУЛЯ №2

1. Найдите массу  $KBr$  выделившегося из раствора массой 500 г с массовой долей соли 46 % при охлаждении его до  $20^\circ C$ , если коэффициент растворимости соли при  $20^\circ C$  равен 65,2 г.

2. Найдите массу  $KCl$  выделившегося из раствора массой 200 г с массовой долей соли 35 % при охлаждении его до  $60^\circ C$ , если коэффициент растворимости соли при  $60^\circ C$  равен 45,8 г.

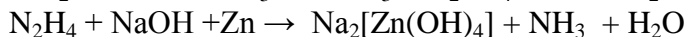
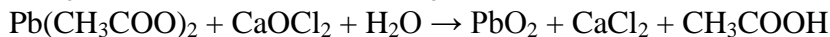
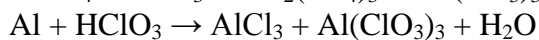
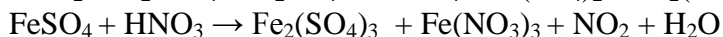
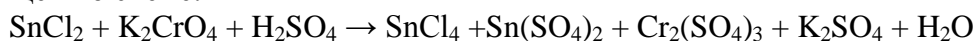
3. Найдите массу  $H_3BO_3$  выделившегося из раствора массой 200 г с массовой долей соли 23 % при охлаждении его до  $20^\circ C$ , если коэффициент растворимости соли при  $20^\circ C$  равен 4,87 г.

4. Напишите в ионной форме следующие уравнения:



5. Написать уравнение гидролиза солей хлорида магния, сульфида калия, ацетата аммония, силиката калия, сульфида хрома(III)

6. Расставить коэффициенты электронно-ионным методом в уравнении реакции протекающей по схеме:



# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ МОДУЛЕЙ

## МОДУЛЬ №3

### ”Химия s, p – элементов. Химия d -элементов”

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Водород как важнейший биогенный элемент. Общая характеристика водорода. Положение водорода в периодической системе. Строение атома водорода. Энергия ионизации и сродства к электрону атома водорода. Валентность и степень окисления атомов.

2. Физические и химические свойства. Основные физические свойства. Водород как восстановитель. Восстановительная способность атомарного и молекулярного водорода. Взаимодействие водорода с металлами и неметаллами.

3. Нахождение в природе и получение. Формы нахождения водорода в природе. Методы получения свободного водорода. Водород как перспективное горючее.

4. Гидриды. Типы гидридов: ионные, ковалентные, нестехиометрические (соединения внедрения). Природа химических связей в них. Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов. Ковалентные гидриды элементов III-IV-A групп общая характеристика. Особенности гидридов электроотрицательных элементов. Окислительная способность протона.

5. Вода: геометрия и свойства молекулы. Структура твердого и жидкого состояния воды. Химические свойства воды. Вода как растворитель и лиганд. Значение водорода и воды в природе, сельском хозяйстве.

#### *Элементы I-A группы (щелочные металлы)*

6. Общая характеристика s-элементов. Строение атомов. Изменение атомных радиусов, энергий ионизации и сродства к электрону по группе. Валентность и степень окисления атомов. Типы химических связей в соединениях. Возможность образования координационных соединений лития. Особенности лития.

7. Физические и химические свойства металлов. Особенности физических свойств щелочных металлов в сравнении с другими металлами (плотность, твердость, электропроводность, температуры плавления и кипения).

8. Химическая активность. Ее изменение в группе литий - цезий. Отношение щелочных металлов к водороду, кислороду, галогенам, азоту, углероду, сере, воде, кислотам.

9. Соединения с кислородом. Оксиды. Пероксиды. Надпероксиды (супероксиды). Озоныды. Отношение к воде. Окислительно-восстановительные свойства. Применение.

10. Гидроксиды. Строение. Свойства. Изменение силы оснований по группе. Гидроксиды натрия (каустическая сода) и калия. Применение. Меры предосторожности при работе со щелочами.

11. Соли. Возможность образования двойных солей и кристаллогидратов. Термическая устойчивость солей. Хлориды натрия и калия. Карбонаты. Сода кальцинированная, кристаллическая, питьевая. Поташ. Нитраты. Глауберова соль. Применение солей. Калийные удобрения.

#### *Элементы II-A группы*

12. Строение атомов. Изменение атомных радиусов, энергий ионизации и сродства к электрону по группе. Валентность и степень окисления атомов. Возможность образования координационных соединений. Особенности бериллия.

13. Щелочноземельные металлы. Применение магния. Химические свойства металлов. Химическая активность металлов. Отношение к водороду, кислороду, воде, кислотам, галогенам, азоту. Отношение бериллия к щелочам. Комплексные соединения бериллия.

14. Соединения с кислородом. Оксиды. Пероксиды. Особенности строения. Отношение к воде, кислотам, щелочам. Окислительно-восстановительные свойства пероксидов. Оксид кальция (негашеная известь).

15. Гидроксиды. Особенности строения. Кислотно-основные свойства. Изменение силы оснований по группе. Амфотерность гидроксида бериллия. Термическая устойчивость гидроксидов. Гидроксид кальция (гашеная известь). Применение.

16. Соли. Соли бериллия в катионной и анионной формах. Гидролиз солей бериллия и магния. Карбонаты. Сульфаты.
17. Жесткость воды и методы ее устранения. Токсикология соединений бериллия и бария.
18. **Элементы III-A группы.** Общая характеристика элементов и их распространенность. Строение атомов. Изменение атомных радиусов и энергии ионизации по группе. Валентность и степени окисления атомов. Изменение устойчивости соединений в высшей степени окисления атомов по группе. Типы химических связей в соединениях. Склонность к образованию катионной и анионной форм, комплексообразованию.
19. Особые свойства бора. Химические свойства бора. Отношение к кислороду, воде, кислотам, щелочам. Гидриды бора. Их состав. Устойчивость и реакционная способность гидридов бора. Их восстановительные свойства. Применение.
20. Оксид и гидроксид бора. Оксид бора. Свойства. Отношение к воде, щелочам. Орто-, мета-, полиборные кислоты. Их состав. Особенности строения. Орто-, мета- и полибораты. Бура. Бор как микроэлемент.
21. Физические и химические свойства металлов группы алюминий - таллий. Химическая активность. Отношение к кислороду, воде, кислотам, щелочам. Формы нахождения в природе алюминия. Его получение и применение. Гидриды. Гидрид алюминия. Особенности строения. Гидридоалюминаты. Их восстановительные свойства.
22. Оксиды. Оксиды элементов (III). Их сравнительная устойчивость. Оксид алюминия. Химические свойства. Амфотерность. Получение. Оксид таллия (I). Гидроксиды. Гидроксиды элементов (III). Гидроксид алюминия. Отношение к кислотам и щелочам. Устойчивость и кислотно-основные свойства в ряду гидроксидов алюминия - таллия. Гидроксид таллия (I).
23. Соли алюминия в катионной и анионной формах. Безводные соли и кристаллогидраты. Основные соли. Комплексные соединения. Двойные соли. Квасцы. Гидролиз солей. Соли галлия, индия, таллия (III). Соли таллия (I). Алюминий как почвообразующий элемент. Токсикология соединений р-элементов III группы.
24. **Элементы IV-A группы.** Строение атомов. Изменение атомных радиусов, энергии ионизации, электроотрицательности по группе. Валентность и степени окисления атомов. Изменение устойчивости соединений в высшей степени окисления атомов по группе. Типы химических связей в соединениях. Соединения углерода (оксид (II), цианид-ион) как типичные лиганды. Изменение металлического и неметаллического характера элементов по группе. Особенности углерода. Формы нахождения элементов в природе.
25. Простые вещества. Аллотропные модификации углерода: алмаз, графит, карбин. Особенности их строения. Фуллерены. Аллотропные модификации олова (белое и серое олово). Полупроводниковые свойства кремния и германия. Металлические свойства олова и свинца. Токсикология свинца. Экологическая опасность соединений свинца.
26. Химические свойства простых веществ. Окислительно-восстановительные свойства. Отношение к кислороду, металлам, воде, кислотам и щелочам. Взаимодействие со щелочами кремния, фосфора, серы, хлора. Применение простых веществ. Уголь как топливо и адсорбент.
27. Гидриды типа ЭН<sub>4</sub>. Строение молекул. Устойчивость. Реакционная способность. Причины инертности метана и высокой реакционной способности силана. Гидролиз гидридов. Общие принципы получения гидридов.
28. Оксиды углерода. Оксид углерода (II). Химическая связь в молекуле с позиций теорий ВС и МО. Восстановительные свойства. Реакции присоединения. Карбонилы металлов. Оксид углерода (IV). Строение молекулы. Отношение к воде, щелочам. Получение и применение оксидов. Токсичность оксида углерода (II). Влияние углекислого газа на окружающую среду.
29. Угольная кислота и ее соли. Равновесие в растворе оксида углерода (IV). Строение молекулы угольной кислоты и карбонат-иона. Диссоциация в растворе. Соли: карбонаты, гидрокарбонаты, основные карбонаты. Гидролиз карбонатов. Термическая устойчивость карбонатов. Применение.

30. Оксиды кремния. Оксиды кремния (II, IV). Их устойчивость. Диоксид кремния. Его полимерное строение. Аморфная и кристаллическая формы. Кварц. Кварцевое стекло. Отношение диоксида кремния к воде, кислотам, щелочам.

31. Кремниевые кислоты и их соли. Мономерная ортокремниевая кислота и ее полимеризация. Поликремниевые кислоты. Особенности их строения. Получение. Золи и гели кремниевых кислот. Силикагель как адсорбент.

32. Орто-, мета- и полисиликаты. Растворимость. Гидросиликаты. Алюмосиликаты. Стекла. Состав и получение простого стекла. Цемент. Вяжущие вещества. Кремнийорганические соединения. Понятие об элементарноорганических соединениях.

33. Оксиды германия, олова, свинца. Оксиды элементов (II, IV). Их сравнительная устойчивость. Сурик. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов. Амфотерность. Их отношение к воде, кислотам, щелочам. Общие принципы получения.

34. Гидроксиды германия, олова, свинца и их соли. Гидроксиды элементов (II, IV). Сравнительная устойчивость, кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства. Оловянные кислоты. Соли гидроксидов элементов (II, IV) в катионной и анионной формах. Их сравнительная устойчивость, гидролизуемость. Гидроксосоли. Германаты, станнаты, плюмбаты (II, IV).

35. Сероуглерод. Тиосоединения (кислоты и соли). Тиоугольная кислота и тиокарбонаты. Тиосоединения кремния, германия, олова.

36. Галогениды элементов (II, IV). Сравнительная устойчивость. Типы галогенидов. Их гидролиз. Особенности гидролиза тетрафторида кремния и тетрагалогенидов олова. Гексахлорооловянная кислота и ее соли.

37. Циановодород. Строение молекулы. Циановодородная (синильная) кислота. Диссоциация кислоты. Цианиды. Цианокомплексы. Особенности осаждения цианидов тяжелых металлов. Гидролиз цианидов. Токсичность циановодорода и цианидов. Циановая кислота. Родановодород. Родановодородная кислота. Роданиды. Роданокомплексы.

38. Карбиды металлов. Типы карбидов: ионные, ковалентные, внедрения. Характер химических связей в карбидах. Отношение карбидов разных типов к воде и кислотам. Карборунд. Силициды. Токсикология элементов и их соединений.

39. **Элементы V-A группы.** Строение атомов. Изменение по группе атомных радиусов, энергий ионизации и сродства к электрону, электроотрицательности. Валентность и степени окисления атомов. Изменение устойчивости соединений в высшей степени окисления атомов по группе. Типы химических связей в соединениях. Склонность к образованию катионной и анионной форм, комплексообразованию. Изменение металлического и неметаллического характера элементов по группе. Особенности азота. Формы нахождения элементов в природе.

40. Простые вещества. Мономерное и полимерное состояние простых веществ. Химическая связь в молекуле азота с позиций теории ВС и МО. Аллотропные модификации фосфора и особенности их строения. Токсикология простых веществ и соединений элементов.

41. Химические свойства простых веществ. Окислительно-восстановительные свойства простых веществ. Отношение простых веществ к неметаллам, металлам, воде, кислотам и щелочам. Реакционная способность молекулярного и атомарного азота; белого и красного фосфора.

42. Гидриды ЭN<sub>3</sub>. Строение молекул. Изменение температур плавления и кипения, термической устойчивости, реакционной способности, восстановительных свойств в ряду аммиак - висмутин. Образование и устойчивость ионов аммония и фосфония.

43. Аммиак. Получение и применение. Жидкий аммиак как растворитель. Диссоциация веществ в жидком аммиаке. Продукты взаимодействия аммиака с водой. Реакции присоединения аммиака. Амминкомплексы. Соли аммония. Реакции замещения водорода в аммиаке. Амиды, имида, нитриды. Реакции окисления аммиака.

44. Гидразин. Строение молекулы. Реакции присоединения, окислительно-восстановительные. Соли гидразиния.

45. Гидроксиламин. Строение молекулы. Реакции присоединения и окислительно-восстановительные. Соли гидроксиламиния.

46. Азотистоводородная кислота и ее соли. Строение молекулы азидоводорода и азид-иона. Кислотные и окислительно-восстановительные свойства. Азиды. Взрывоопасность кислоты и азидов.

47. Оксиды азота (I, II, III, IV, V). Строение молекул. Химическая связь в молекуле оксида азота (II) с позиций теорий ВС и МО. Отношение оксидов к воде, щелочам. Окислительно-восстановительные свойства. Токсичность оксидов азота. Влияние на окружающую среду.

48. Кислородсодержащие кислоты и их соли. Азотистая кислота. Строение молекулы и нитрит-иона. Нитриты. Окислительно-восстановительные свойства кислоты и нитритов. Азотная кислота. Строение молекулы и нитрат-иона. Лабораторные и промышленные методы получения азотной кислоты. Диссоциация азотной кислоты. Окислительные свойства концентрированной и разбавленной азотной кислоты. Продукты взаимодействия с металлами. Царская водка. Механизм ее действия. Применение азотной кислоты. Нитраты. Продукты термического разложения нитратов. Применение. Азотные удобрения. Токсикология нитритов и нитратов.

49. Оксиды фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута (III, V). Особенности строения и получение. Отношение к воде, кислотам и щелочам. Окислительно-восстановительные свойства.

50. Кислородсодержащие кислоты фосфора и их соли. Фосфорноватистая кислота и гипофосфиты. Фосфористая кислота и фосфиты. Мета-, ди(пиро), - полифосфорные кислоты и их соли. Ортофосфорная кислота. Фосфаты средние и кислые. Строение молекул кислот фосфора, основность, окислительно-восстановительные свойства. Методы получения ортофосфорной кислоты.

51. Фосфорные удобрения. Простой суперфосфат. Двойной суперфосфат. Преципитат. Фосфоритная мука. Смешанные удобрения. Аммофос. Азофоска. Значение азота и фосфора как биогенных элементов; их круговорот в природе.

52. Гидроксиды мышьяка, сурьмы, висмута и их соли. Гидроксиды элементов (III, V). Мета- и ортоформы. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Соли сурьмы и висмута (III). Особенности гидролиза солей сурьмы и висмута. Арсенаты, стибаты (III, V).

53. Галогениды. Галогениды элементов (III, V). Их сравнительная устойчивость. Типы галогенидов. Особенности их гидролиза. Галогенокомплексы. Сульфиды мышьяка, сурьмы и висмута. Сульфиды элементов (III, V). Растворимость.

54. Соединения с металлами. Нитриды. Фосфиды. Арсениды. Сتيبиды. Типы нитридов: ионные, ковалентные, нестехиометрические. Сплавы мышьяка, сурьмы и висмута. Их применение. Токсикология и экологическая опасность соединений р-элементов V группы.

55. *Элементы VI-A группы.* Общая характеристика элементов. Строение атомов. Изменение атомных радиусов, энергий ионизации и сродства к электрону, электроотрицательности по группе. Валентность и степени окисления атомов. Изменение устойчивости соединений в высшей степени окисления атомов по группе. Типы химических связей в соединениях. Изменение металлического и неметаллического характера элементов по группе. Особенности кислорода. Формы нахождения элементов в природе. Значение кислорода и серы в природе и сельском хозяйстве.

56. Простые вещества. Изменение неметаллических и металлических свойств. Аллотропные модификации кислорода. Химическая связь в молекуле кислорода с позиций теорий ВС и МО. Полиморфные модификации серы: ромбическая, моноклинная и полимерная сера.

57. Химические свойства простых веществ. Окислительно-восстановительные свойства. Реакционная способность. Отношение к металлам и неметаллам, воде, кислотам, щелочам. Сравнительная химическая активность молекулярного и атомарного кислорода, озона. Применение простых веществ. Биологическая роль селена.

58. Гидриды типа  $H_2E$ . Строение молекул. Термическая устойчивость. Физические свойства. Изменение температур плавления и кипения. Химические свойства. Окислительно-восстановительные и кислотные свойства. Вода. Сероводород. Токсичность халькогеноводородов.

59. Халькогениды. Средние и кислые халькогениды. Гидролиз халькогенидов. Применение.

60. Пероксид водорода. Строение молекулы. Получение. Устойчивость. Кислотные свойства. Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода в различных средах. Применение.

61. Гидриды серы  $H_2S_n$ . Строение молекул. Устойчивость. Кислотные и окислительно-восстановительные свойства. Полисульфиды.

62. Оксиды. Оксиды элементов (IV, VI). Особенности строения. Отношение к воде, кислотам, щелочам. Окислительно-восстановительные свойства. Применение сернистого газа. Влияние сернистого газа на окружающую среду.

63. Кислородсодержащие кислоты и их соли. Сернистая, селенистая и теллуристая кислоты. Строение молекул и анионов кислот. Кислотные и окислительно-восстановительные свойства. Равновесия в растворе оксида серы (IV). Сульфиты средние и кислые. Гидролиз солей.

64. Серная, селеновая и теллуровая кислоты. Строение молекул и анионов кислот. Кислотные и окислительные свойства. Свойства разбавленной и концентрированной серной кислоты. Гидраты серной кислоты. Полисерные кислоты. Олеум. Сульфаты. Гидросульфаты. Дисульфаты (пиросульфаты). Селенаты. Теллулаты.

65. Тиокислоты и их соли. Тиосульфаты. Строение тиосульфат-иона. Восстановительные свойства тиосульфата натрия. Применение тиосульфата натрия.

66. Пероксокислоты серы и их соли. Пероксомonosерная и пероксодисерная кислоты. Пероксосульфаты. Их окислительно-восстановительные свойства.

67. Галогениды серы. Сравнительная устойчивость. Хлориды серы (II, IV). Фторид серы (VI). Строение, причины химической инертности фторида серы (VI). Токсикология и экологическая опасность соединений p-элементов VI группы.

68. *Элементы VII-A группы.* Строение атомов. Изменение атомных радиусов, энергий ионизации и сродства к электрону, электроотрицательности по группе. Валентность и степени окисления атомов. Изменение устойчивости соединений в высшей степени окисления по группе. Типы химических связей в соединениях. Склонность к образованию анионных форм. Формы нахождения в природе. Особенности химии фтора.

69. Физические свойства простых веществ. Агрегатное состояние. Изменение температур плавления и кипения в ряду фтор-астат.

70. Химические свойства простых веществ. Изменение энергии связи в молекулах галогенов. Реакционная способность галогенов. Их окислительные свойства. Отношение к воде, щелочам, металлам и неметаллам. Значение галогенов в природе и сельском хозяйстве. Токсичность галогенов. Меры предосторожности при работе с галогенами.

71. Галогеноводороды. Типы химических связей в молекулах. Устойчивость молекул. Полярность молекул. Ассоциация молекул фтороводорода. Физические свойства галогеноводородов. Агрегатное состояние. Изменение температур плавления и кипения в ряду фтороводород - иодоводород. Химические свойства. Восстановительная активность. Кислотные свойства. Факторы, определяющие силу галогеноводородных кислот: энергия и степень ионности связи в молекулах, поляризуемость молекул, ассоциация молекул фтороводорода. Особенности фтороводородной (плавиковой) кислоты. Соляная кислота. Свойства. Применение соляной и плавиковой кислот.

72. Галогениды. Галогениды основные, амфотерные, кислотные. Галогенангидриды. Особенности гидролиза галогенидов разных типов. Галогенокомплексы.

73. Оксиды хлора (I, IV, VII), брома (I), йода (V). Отношение к воде, щелочам. Кислородсодержащие кислоты хлора, брома, йода. Строение молекул и ионов кислот. Сравнительная устойчивость кислот. Кислотные и окислительные свойства.

74. Соли кислородсодержащих кислот галогенов. Соли кислот хлора, брома, йода. Сравнительная устойчивость солей и кислот. Окислительные свойства солей. Гипохлориты натрия и кальция. Хлорат калия. Применение. Токсикология галогенов и их соединений.

75. *Гелий и элементы VIII-A группы.* Строение атомов. Возможные валентность и степени окисления. Изменение атомных радиусов и энергии ионизации по группе. Причины химиче-

ской инертности. Распространенность благородных газов в природе. Применение. Токсичность.

76. Физические свойства. Агрегатное состояние простых веществ. Характер межмолекулярного взаимодействия. Изменение температур плавления и кипения в ряду гелий-радон.

77. Химические соединения. Фториды ксенона и криптона. Гидролиз фторидов. Оксиды и кислородсодержащие соединения криптона и ксенона. Окислительные свойства этих соединений. Клатратные соединения аргона и его аналогов. Гидраты аргона, криптона, ксенона.

#### Химия d-элементов

78. *d-элементы III-B группы.* Строение атомов. Изменение атомных и ионных радиусов и энергии ионизации по группе. Особенности изменения этих величин у d-элементов третьей группы по сравнению с d-элементами остальных групп. Валентность и степень окисления атомов. Типы химических связей в соединениях. Склонность к комплексообразованию в сравнении с остальными d-элементами.

79. Химические свойства. Изменение химической активности металлов по группе. Отношение металлов к кислороду, воде, кислотам. Соединения элементов. Оксиды и гидроксиды. Изменение кислотно-основных свойств гидроксидов в ряду скандий - актиний. Соли. Комплексные соединения. Токсикология элементов и их соединений.

80. *d-элементы IV-B группы.* Строение атомов. Изменение атомных радиусов и энергии ионизации по группе. Валентность и степень окисления атомов. Изменение устойчивости соединений в высшей степени окисления по группе. Типы химических связей. Склонность к образованию катионной и анионной форм. Склонность к комплексообразованию.

81. Физические и химические свойства. Химическая активность при обычной и высокой температурах. Отношение к кислороду, воде, кислотам и щелочам. Растворение металлов в смеси азотной и плавиковой кислот. Применение титана.

82. Оксиды. Оксиды титана (II, III, IV). Особенности строения оксида титана (IV). Оксиды циркония и гафния (IV). Их отношение к воде, кислотам, щелочам. Гидроксиды. Гидроксиды титана (II, III, IV). Гидроксиды циркония и гафния (IV). Особенности строения гидроксидов элементов (IV). Их кислотно-основные свойства. Отношение к воде, кислотам, щелочам.

83. Галогениды. Галогениды элементов (IV). Галогениды титана (II, III). Гидролиз галогенидов. Галогенокомплексы. Токсикология элементов и их соединений.

84. *d-элементы V-B группы.* Строение атомов. Изменение атомных радиусов и энергии ионизации по группе. Валентность и степени окисления. Изменение устойчивости соединений в высшей степени окисления по группе. Типы химических связей в соединениях. Склонность к образованию катионной и анионной форм, комплексообразованию. Сходство свойств ниобия и тантала.

85. Физические и химические свойства. Химическая активность при обычной и высокой температурах. Отношение к кислороду, воде, кислотам, щелочам. Отношение к царской водке, смеси азотной и плавиковой кислот. Применение металлов.

86. Оксиды. Гидроксиды. Оксиды и гидроксиды ванадия (II, III, IV, V). Оксиды и гидроксиды ниобия и тантала (V). Кислотно-основные свойства гидроксидов. Их отношение к воде, кислотам, щелочам. Ванадаты. Поливанадаты. Соединения оксованадия (IV). Ниобаты. Танталаты.

87. Галогениды. Галогениды ванадия (II, III, IV, V), ниобия и тантала (V). Гидролиз галогенидов. Галогенокомплексы. Токсикология элементов и их соединений.

88. *d-элементы VI-B группы.* Строение атомов. Изменение атомных радиусов и энергии ионизации по группе. Валентность и степени окисления атомов. Изменение устойчивости соединений в высшей степени окисления по группе. Склонность к образованию катионной и анионной форм, комплексообразованию. Сходство свойств молибдена и вольфрама.

89. Физические и химические свойства металлов. Химическая активность при обычной и высокой температурах. Отношение к кислороду, галогенам, воде, кислотам и щелочам. Применение металлов.

90. Оксиды. Оксиды хрома (II, III, IV). Их сравнительная устойчивость. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Отношение к воде, кислотам, щелочам. Оксиды молибдена и вольфрама в степени окисления атомов ниже шести. Оксиды молибдена и вольфрама (VI). Отношение к воде, кислотам, щелочам. Изменение устойчивости, окислительной способности и кислотного характера в ряду оксидов хрома - вольфрама (VI).

91. Гидроксиды. Гидроксиды хрома (II, III, VI). Состав и особенности строения гидроксида хрома (III). Хромовые кислоты. Устойчивость гидроксидов. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Отношение к воде, кислотам, щелочам.

92. Соли. Соли хрома (II). Устойчивость и восстановительные свойства. Принципы получения. Соли хрома (III). Комплексные соединения. Соли хрома (VI). Хроматы и полихроматы. Окислительные свойства хроматов и дихроматов. Равновесие в водном растворе между хромат- и дихромат-ионами. Принцип действия хромовой смеси.

93. Соли молибдена и вольфрама (VI). Молибдаты и вольфраматы. Полимолибдаты и поливольфраматы. Окислительные свойства в ряду хроматы - вольфраматы. Галогениды хрома (II, III), молибдена и вольфрама. Токсикология элементов и их соединений.

94. *d-элементы VII -B группы*. Строение атомов. Изменение атомных радиусов и энергии ионизации по группе. Валентность и степени окисления атомов. Типы химических связей в соединениях. Склонность к образованию катионной и анионной форм, комплексообразованию.

95. Физические и химические свойства металлов. Химическая активность в ряду марганец - рений. Отношение к кислороду, воде, кислотам, щелочам. Применение марганца.

96. Оксиды марганца (II, III, IV, VII). Устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Отношение к воде, кислотам, щелочам. Гидроксиды марганца. Устойчивость. Растворимость. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Гидроксиды технеция и рения.

97. Соли марганца (II). Безводные соли и кристаллогидраты. Комплексные соединения. Восстановительные свойства. Гидролиз. Соли марганца (III, IV). Манганиты. Соли марганца (VI). Манганаты. Окислительно-восстановительные свойства. Соли марганца (VII). Перманганаты. Окислительные свойства перманганатов в кислой, щелочной и нейтральной средах. Токсикология элементов и их соединений.

98. *d-элементы VIII -B группы*. Строение атомов. Изменение атомных радиусов и энергии ионизации в рядах железо - никель и железо - осмий. Деление элементов на семейство железа и семейство платиновых. Валентность и степени окисления атомов. Максимальная валентность в рядах железо - никель, железо - осмий, рутений - палладий, осмий - платина. Типы химических связей в соединениях. Склонность элементов к образованию катионной и анионной форм, комплексообразованию.

99. Физические и химические свойства железа, кобальта, никеля. Химическая активность при обычной и высокой температурах. Отношение к кислороду, воде, кислотам, щелочам. Нахождение в природе и получение железа. Природные соединения железа.

100. Оксиды железа, кобальта, никеля (II, III). Смешанные оксиды. Устойчивость оксидов. Отношение к воде, кислотам, щелочам. Гидроксиды этих элементов (II, III). Состав и особенности строения гидроксида железа (III). Устойчивость гидроксидов. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Отношение к воде, кислотам, щелочам.

101. Соли железа, никеля, кобальта (II). Безводные соли и кристаллогидраты. Двойные соли. Устойчивость. Гидролиз. Соли железа (III). Соли в катионной и анионной формах. Двойные соли. Основные соли. Гидролиз. Ферриты (III). Соли железа (VI). Ферраты (VI). Устойчивость. Гидролиз. Окислительные свойства.

102. Комплексные соединения железа, кобальта, никеля (II, III). Относительная устойчивость простых и комплексных солей железа, кобальта и никеля (II, III). Аква-, аммин-, гидроксо-, циано-комплексы. Карбонилы. Оксалатокомплекс железа (III) как пример хелатного комплекса.

103. Физические и химические свойства платиновых металлов. Отношение к кислороду, водороду, воде, кислотам, щелочам, царской водке.



104. Соединения элементов семейства платиновых. Оксиды рутения (IV, VI). Рутенаты. Оксиды осмия (VI, VIII). Осматы. Оксиды и гидроксиды родия и иридия (III). Оксид и гидроксид палладия (II). Соли палладия (II). Оксиды и гидроксиды платины (II, IV). Комплексные соединения платины. Катионные, анионные и нейтральные комплексы платины (II, IV). Аммин- и цианокомплексы. Токсикология элементов и их соединений.

105. *d-элементы I-B группы*. Строение атомов. Изменение атомных радиусов и энергии ионизации по группе. Валентность и степени окисления атомов. Характер химических связей в соединениях. Склонность к образованию катионной и анионной форм, к комплексообразованию.

106. Физические и химические свойства металлов. Изменение химической активности в ряду медь- золото. Отношение к кислороду, воде, кислотам, щелочам. Растворение золота в царской водке. Оксиды и гидроксиды меди, серебра, золота. Их устойчивость в разных степенях окисления. Отношение к воде, кислотам, щелочам. Кислотно-основные свойства.

107. Соли меди, серебра, золота (I). Устойчивость. Окислительно-восстановительные свойства. Галогениды. Галогенокомплексы. Соли меди (II). Безводные соли и кристаллогидраты. Комплексные соединения. Галогено-, циано- и амминкомплексы. Устойчивость солей. Гидролиз. Соли золота (III). Соли в катионной и анионной формах. Аква- и цианокомплексы. Токсикология элементов и их соединений.

108. *d-элементы II-B группы*. Строение атомов. Возможность отнесения цинка, кадмия и ртути к s- и d-элементам. Изменение атомных радиусов и энергии ионизации по группе. Валентность и степени окисления атомов. Группировка -Hg-Hg. Соединения ртути (I, II). Склонность атомов ртути (I) к диспропорционированию. Склонность к комплексообразованию.

109. Физические и химические свойства металлов. Химическая активность металлов в ряду цинк-ртуть. Отношение к кислороду, воде, кислотам, щелочам.

110. Амальгамы. Токсичность ртути и ее соединений. Оксиды цинка и кадмия. Гидролиз солей цинка, кадмия, ртути. Цинкаты. Аммин-, циано-, галогено-комплексы. Их устойчивость в ряду соединений цинк - ртуть. Токсикология элементов и их соединений.

## ЛЕКЦИЯ № 11. ” Химия элементов ”

**Основные понятия: макроэлемент, микроэлемент, органоген, металлы жизни, биогенные элементы, токсиканты.**

Решающее значение в использовании живыми организмами тех или иных химических элементов принадлежит соотношению различных их свойств, их доступности для организмов в окружающей среде, а также способности организмов избирательно поглощать и концентрировать их. С точки зрения химии естественный отбор элементов сводился к отбору таких элементов, которые способны к образованию, с одной стороны, достаточно прочных, а с другой - лабильных химических связей.

Благодаря естественному отбору основу живых систем составляют только шесть элементов: углерод (С), водород (Н), кислород (О), азот (N), фосфор (Р) и сера (S), - получивших название **органогены**. Общая массовая доля этих элементов в организме человека составляет 97,3 %. Из них: С - 21,0, Н - 9,7, О - 62,4, N - 3,1, Р - 0,95 и S - 0,16 %. Для органогенов характерно прежде всего исключительное разнообразие образуемых ими связей, что определяет многообразие биомолекул в живых организмах. Органогены образуют в основном водорастворимые соединения, что способствует их концентрированию в живых организмах, содержащих более 60 % воды.

Наряду с органогенами непосредственное и активное участие в самом ходе жизненных процессов, т. е. в обмене веществ, принимают следующие 10 элементов: К, Na, Са, Mg, Mn, Fe, Со, Cu, Zn, Мо - так называемые металлы жизни; на их долю в организме приходится 2,4 %. Содержание этих элементов в теле человека массой 70 кг составляет (в г): кальция - 1700, калия - 250, натрия - 70, магния - 42, железа - 5, цинка - 3, меди - 0,2, марганца, кобальта и молибдена, вместе взятых, менее 0,1. Все металлы жизни в организме или находятся в виде свободных катио-

нов, или являются ионами-комплексобразователями, связанными с биолигандами. В виде свободных катионов находятся только натрий и калий, катионы кальция и магния встречаются как в свободном, так и в связанном состоянии (в виде комплексов или водонерастворимых соединений). Катионы остальных металлов жизни в основном входят в состав биоккомплексов организма, устойчивость которых варьирует в широких пределах.

Все элементы-органогены и металлы жизни содержатся не только в организме человека, но также имеют широкую распространенность в земной коре и водах океана, что наглядно иллюстрирует. Согласно приведенным данным, строго в соответствии с предположением В. И. Вернадского, между элементным составом человеческого организма, океана и земной коры прослеживаются определенные взаимосвязи, указывающие на единство живой и неживой природы и подтверждающие основные законы диалектики: перехода количества в качество, единства и борьбы противоположностей, отрицание отрицания.

**Биогенными элементами** называют элементы, необходимые для построения и жизнедеятельности различных клеток организмов.

Перечислить все биогенные элементы в настоящее время невозможно из-за трудности определения очень низких концентраций элементов и установления их биологических функций. Однако биогенность следующих неметаллов: F, Cl, Br, I, Si, Se, As и металлов: Li, Ba, Sr, Sn, Ti, V, Cr практически не вызывает сомнений. Суммарное содержание всех этих элементов в организме составляет меньше 0,3 %, из них 0,08 % приходится на хлор. Содержание остальных биогенных элементов находится в пределах  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  %.

Элементы, содержание которых в организме **больше  $10^{-3}$  %**, называют **макроэлементами**. Главная функция их состоит в построении тканей и поддержании осмотического, водно-электролитного, кислотно-основного, окислительно-восстановительного и металло-лигандного гомеостаза.

Элементы, содержание которых в организме находится в пределах  **$10^{-6}$ – $10^{-3}$  %**, называют **микроэлементами**. Они входят в состав ферментов, гормонов, витаминов и других биологически активных соединений, в основном в качестве комплексобразователей или активаторов обмена веществ. Микроэлементы неравномерно распределяются между тканями и органами. Большинство микроэлементов в максимальных концентрациях содержатся в ткани печени, поэтому печень рассматривается как депо для микроэлементов. Отдельные микроэлементы проявляют особое сродство к определенным тканям. Например, повышенное содержание иода наблюдается в щитовидной железе, фтора - в эмали зубов, цинка - в поджелудочной железе, молибдена - в почках, бария - в сетчатке глаза, стронция - в костях, а марганца, брома, хрома - в гипофизе. Количественное содержание микроэлементов в организме человека подвержено значительным колебаниям и зависит от ряда условий: возраста, пола, времени года и суток, условий труда, вида трудовой деятельности, а также различных физиологических (беременность, лактация) и патологических состояний. Изменения в распределении микроэлементов между тканями организма могут служить диагностическим тестом и прогнозом того или иного заболевания, а также использоваться в судебно-медицинской экспертизе.

Для нормального протекания физиологических процессов в организме должен поддерживаться определенный уровень насыщения тканей микроэлементами, т. е. микроэлементный гомеостаз. В поддержании оптимального уровня микроэлементов в организме участвуют гормоны. Содержание микроэлементов ниже или выше этого уровня приводит к серьезным последствиям для здоровья человека.

Дефицит, жизненная необходимость и токсичность элемента представляются в виде зависимости "количество элемента в пище (доза) - реакция организма". Горизонтальный участок кривой (плато) описывает область доз, соответствующих оптимальному росту, здоровью, размножению. Большая протяженность плато указывает на малую токсичность элемента и на способность организма адаптироваться к значительным изменениям содержания этого элемента. Узкое плато свидетельствует о резком переходе от необходимых организму количеств к опасным для жизни, т. е. о токсичности элемента. В этом случае незначительное увеличение дозы микроэле-

мента может привести к летальному исходу. Именно поэтому микроэлементы: Be, Ba, As, Pb, Cd, Hg, Tl - называются *элементами-токсикантами*.

Токсикация экосистем Земли происходит многими неорганическими и органическими веществами. Некоторые газообразные неорганические вещества в соединении с содержащимися в атмосфере парами воды образуют кислоты, способствующие выпадению кислотных дождей. Кислотные дожди - это атмосферные осадки, pH которых ниже 5,5. Закисление осадков чаще происходит вследствие попадания в атмосферу оксидов серы и азота.

Среди зерновых злаковых культур к загрязнению атмосферы наиболее устойчивы рожь, затем ячмень, озимая пшеница и яровая пшеница. Крестоцветные культуры более устойчивы, чем бобовые. Дикорастущие растения обладают более высокой выживаемостью в условиях загрязненного воздуха, чем культурные.

У растений SO<sub>2</sub> нарушает процессы фотосинтеза, дыхания и транспорта органических веществ. Замедляется их рост, повреждаются их листья, снижается продуктивность. Токсичной для растений является концентрация в воздухе диоксида серы 20 мкг/м<sup>3</sup>. Серная кислота, образующаяся при соединении серного ангидрида с атмосферной водой, повреждает в первую очередь зеленые ткани растений. Это приводит к ухудшению физиологического состояния древесных растений, к их усыханию. При весеннем таянии снега серная кислота вызывает кислотный шок у корней растений. Корни частично усыхают, начало вегетации растений запаздывает на несколько недель.

Тяжелые металлы попадают в окружающую среду вместе со сбросами промышленных предприятий, в результате работы автотранспорта, а также с орошаемыми сточными водами, удобрениями, пестицидами. Орошение сточными водами приводит к загрязнению почв такими микроэлементами, как B, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Zn и др. С фосфорными удобрениями на поля вносят As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb, V, Zn; при известковании - Ba, Cd, Cu, F, Hg, Mn, Pb, Sr, Zn; с азотными удобрениями - As, Br, Cd, Cr, Co, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn; с органическими - As, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Zn; с пестицидами - As, B, Cr, Cu, Hg, Pb, V, Zn.

Тяжелые металлы, поступающие на поверхность почвы, накапливаются в почвенной толще, особенно в верхних гумусовых горизонтах, и медленно удаляются при выщелачивании, потреблении растениями, эрозии и дефляции.

Тяжелые металлы поступают в растения из почвы. Животные и человек получают их с пищей. В связи с этим концентрация тяжелых металлов в растениях зависит от их содержания в почве, а в теле животных - от их количества в пище. Животные поглощают только подвижные формы элементов, поэтому концентрация загрязнителя в животных будет отражать фактическую загрязненность экосистемы, а не потенциальную, которую получают при определении концентрации загрязнителя в почве или в растениях.

К жизненно важным для растений микроэлементам относятся B, Co, Cu, Fe, Mn, Si, Zn; к металлам, необходимым в питании животных и человека, - Co, Cu, Fe, I, Mn, Mo, Ni, Si, V, Zn. Микроэлементы участвуют в таких важнейших биохимических процессах, как дыхание (Fe, Cu, Zn, Mn, Co), фотосинтез (Mn, Cu), синтез гумуса (Cu), фиксация и ассимиляция некоторых важных питательных веществ (например, азота, серы).

Как недостаток, так и избыток микроэлементов отрицательно сказывается на развитии растений. С недостатком меди связаны суховершинность плодовых деревьев. При недостатке цинка развивается розеточная болезнь плодовых деревьев, пятнистость листьев у цитрусовых, побеление верхушки у кукурузы, прекращение роста. *Избыточное содержание стронция в почвах приводит к образованию у растений уродливых форм.* При молибденовой недостаточности установлено появление пятнистости и свертывания листьев у томата. Недостаток марганца приводит к заболеванию хлорозом бобовых, овса, сахарной свеклы. *Азотфиксацию у бобовых стимулирует молибден, кобальт и ванадий.*

Предельные фитотоксичные для растений концентрации микро-элементов в поверхностном слое почвы по разным литературным источникам составляют для Tl - 1, Ag - 2, Hg - 0,3 - 5, Cd - 3 - 8, Se - 5 - 10, Be - 10, As - 15 - 50, Sb, Sn - 50, Cr - 75 - 100, Cu - 60 - 125, Zn - 70 - 400, Mn -

1500 - 3000 мг/кг сухой массы. У сельскохозяйственных растений As в избыточном количестве вызывает появление красно-бурых некротических точек на старых листьях, пожелтение или по-коричневение корней, В - хлороз краев и концов листьев, Со - межжилковый хлороз молодых листьев, побеление краев и кончиков листьев, Си - темно-зеленую окраску листьев, появление толстых, похожих на колючую проволоку корней, Fe - темно-зеленую окраску листьев, Zn - хлороз и некроз концов листьев, межжилковый некроз молодых листьев, повреждение корней, похожих на колючую проволоку. Почти во всех водо-, щелоче-, кислоторастворимых соединениях токсичны 12 из тяжелых металлов (Be, Cr, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Te, Pb), а также алюминий. Они проявляют сильно выраженные токсические свойства при самых низких концентрациях. Тяжелые металлы представляют наибольшую угрозу на первых стадиях развития сельскохозяйственных растений (проростков, всходов). Под их действием ухудшается рост корней, побегов, происходит некроз листьев. Как в открытом, так и в защищенном грунте не рекомендуется выращивать сельскохозяйственные культуры на расстоянии менее 5-7 км от источников выбросов тяжелых металлов.

Ученые уже давно занимаются изучением состава земной коры. Условно было принято, что оболочка Земли ( литосфера) простирается до глубины 16 км, а ее масса равна  $2,2 - 2,5 \cdot 10^{19}$ . Для определения ее состава применяют обычные аналитические методы - анализируют горные породы, глину, гранит, слюды и т.д. Затем определяют распространенность проанализированных горных пород и рассчитывают среднее процентное содержание элементов в земной коре. Первые таблицы состава земной коры опубликовал в 1889 г. американский геофизик Франк Кларк.

Из элементов первой группы наиболее распространены в природе щелочные металлы натрия, калий. Лития и рубидия в земной коре примерно в 100-1000 раз меньше. Еще реже встречается цезий. Все эти элементы относятся к редким. Однако в природе они так же широко распространены, как, например, олово, свинец и многие другие металлы. Редкими эти элементы называются потому, что они, за исключением лития не образуют самостоятельных месторождений и относятся к рассеянным элементам. В горных породах они находятся в небольших количествах, поэтому, несмотря на значительную распространенность, соли рубидия и цезия стоят очень дорого Больше всего в природе легких металлов.

### **Питание растений.**

Из воздуха и воды растения получают углерод, водород и кислород, которые необходимы им для жизни. Из почвы растения получают макро- и микроэлементы - основные элементы питания.

#### *Макроэлементы:*

Азот - способствует росту растений, обеспечивает зеленую окраску, высокое содержание белка и урожай.

Фосфор - это скорость прорастания, рост здоровых корней, качественный урожай.

Калий - это здоровье растений, качество семян и клубней, устойчивость к заморозкам.

Кроме этих трех основных элементов питания требуются в меньшем количестве и несколько менее важны:

Кальций - отвечает за раннее развитие корней, большую мощь растения и образование семян.

Магний - участвует в образовании хлорофилла, масел, жиров.

Сера - способствует росту корней, нужна для образования семян и зеленой окраски.

#### *Микроэлементы:*

Железо - участвует в образовании хлорофилла, который придает растениям зеленую окраску.

Бор - оказывает влияние на прорастание семян, увеличивает урожай.

Медь - оказывает влияние на ферментные системы во вновь образуемых тканях.

Цинк - участвует в образовании хлорофилла.

Марганец - отвечает за прорастание семян и мощь растений.

Хлор - необходим для роста растений.

Молибден - участвует в фиксации азота микроорганизмами и в процессах, связанных с превращением азота в растениях.

Мульчирование. Мульча повышает плодородие почвы, защищает структуру почвы от разрушения, способствует размножению полезной почвенной микрофлоры. Мульча из хвои отпугивает слизней, из соломы - колорадского жука. Но, нужно иметь в виду, что под слоем органической мульчи могут размножаться вредители, а во влажную холодную погоду увеличивается опасность грибных болезней,- поэтому выбирайте мульчу, исходя из особенностей почвенного участка.

## ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### Химия элементов

*Цель:* Дать студентам представление о специфичности роли каждого органогена и его соединений в живых системах.

*Задачи:* • Охарактеризовать распространенность химических элементов в природе.

- Знать понятия: макроэлемент, микроэлемент, органоген, металлы жизни, биогенные элементы, токсиканты.
- Определять закономерности распределения биогенных элементов по s-, p-, d- блокам.
- Владеть информацией о специфической роли каждого органогена и его соединений в живых системах.

### Вариант 1

1. Элементы III-A группы. Общая характеристика. Строение атомов. Изменение атомных радиусов и энергии ионизации по группе. Валентность и степени окисления. Склонность к образованию катионной и анионной форм, комплексообразованию.

2. Оксиды и гидроксиды ванадия (II, III, IV, V). Оксиды и гидроксиды ниобия и тантала (V). Кислотно-основные свойства гидроксидов. Их отношение к воде, кислотам, щелочам. Ванадаты. Поливанадаты. Соединения оксованадия (IV). Ниобаты. Танталаты.

3. Получить и назвать комплексное соединение  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ . Характеристика комплексного соединения (структура, первичная диссоциация, геометрия, ступенчатая вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости суммарной диссоциации комплексного иона)

4. Написать уравнения гидролиза солей: а) сульфата алюминия, б) нитрита калия, в) ацетата аммония.

5. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения: а)  $\text{Mg} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$  (назвать соединения).

б) алюминий  $\rightarrow$  алюминий хлорид  $\rightarrow$  алюминий гидроксид  $\rightarrow$  алюминий гидроксонитрат  $\rightarrow$  алюминий дигидроксонитрат  $\rightarrow$  алюминий нитрат

6. Расставить коэффициенты электронно-ионным методом в уравнении реакции протекающей по схеме:  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaOH} + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{NH}_3$

Определить факторы эквивалентности окислителя и восстановителя.

### Вариант 2

1. Кислородсодержащие кислоты фосфора и их соли. Фосфорноватистая кислота и гипофосфиты. Фосфористая кислота и фосфиты. Ортофосфорная кислота. Фосфаты средние и кислые. Строение молекул кислот фосфора, основность, окислительно-восстановительные свойства. Методы получения ортофосфорной кислоты. Фосфорные удобрения. Простой суперфосфат. Двойной суперфосфат. Преципитат. Фосфоритная мука. Смешанные удобрения. Аммофос. Азофоска. Значение азота и фосфора как биогенных элементов; их круговорот в природе.

2. Химические соединения. Фториды ксенона и криптона. Гидролиз фторидов. Клатратные соединения аргона и его аналогов. Гидраты аргона, криптона, ксенона.

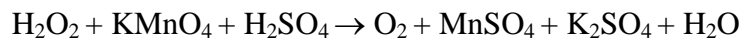
3. Получить и назвать комплексное соединение  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Характеристика комплексного соединения (структура, первичная диссоциация, геометрия, ступенчатая вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости суммарной диссоциации комплексного иона)

4. Написать уравнения гидролиза солей: а) сульфита натрия, б) хлорида железа (II), в) карбоната аммония.

5. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения: а)  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4$  (назвать соединения).

б) натрий оксид → натрий сульфат → натрий гидросульфат → натрий сульфат → серная кислота → барий сульфат.

6. Расставить коэффициенты электронно-ионным методом в уравнении реакции протекающей по схеме:



Определить факторы эквивалентности окислителя и восстановителя.

### Вариант 3

1. Оксиды углерода. Оксид углерода (II). Химическая связь в молекуле с позиций теорий ВС и МО. Восстановительные свойства. Карбонилы металлов. Оксид углерода (IV). Строение молекулы. Отношение к воде, щелочам. Получение и применение оксидов. Токсичность оксида углерода (II). Угольная кислота и ее соли. Соли: карбонаты, гидрокарбонаты, основные карбонаты. Гидролиз. Термическая устойчивость карбонатов.

2. d-элементы VII -B группы. Строение атомов. Валентность и степени окисления атомов. Изменение устойчивости соединений в высшей степени окисления атомов. Типы химических связей в соединениях. Физические и химические свойства металлов. Отношение к кислороду, воде, кислотам, щелочам. Применение марганца.

3. Получить и назвать комплексное соединение  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ . Характеристика комплексного соединения (структура, первичная диссоциация, геометрия, ступенчатая вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости суммарной диссоциации комплексного иона)

4. Написать уравнения гидролиза солей: а) хлорида магния; б) сульфида калия; в) карбоната хрома (III).

5. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения: а)  $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{H}_2 [\text{PbCl}_6]$  (назвать соединения).

б) барий → барий оксид → барий гидроксид → барий гидрокарбонат → барий карбонат → барий хлорид.

6. Расставить коэффициенты электронно-ионным методом в уравнении реакции протекающей по схеме:  $\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Определить факторы эквивалентности окислителя и восстановителя.

### Вариант 4

1. Оксиды кремния. Оксиды кремния (II, IV). Их устойчивость. Диоксид кремния. Аморфная и кристаллическая формы. Кварц. Кварцевое стекло. Отношение диоксида кремния к воде, кислотам, щелочам. Кремниевые кислоты и их соли. Золи и гели кремниевых кислот. Силикагель как адсорбент.

2. Оксиды марганца (II, III, IV, VII). Устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Отношение к воде, кислотам, щелочам. Соли марганца (II). Комплексные соединения. Соли марганца: мanganиты, манганаты. Окислительно-восстановительные свойства. Соли марганца (VII). Перманганаты. Окислительные свойства перманганатов в кислой, щелочной и нейтральной средах. Токсикология элементов и их соединений.

3. Получить и назвать комплексное соединение  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ . Характеристика комплексного соединения (структура, первичная диссоциация, ступенчатая вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости суммарной диссоциации комплексного иона)

4. Написать уравнения гидролиза солей: а) сульфата цинка; б) нитрита натрия; в) цианида аммония.

5. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения: а)  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] \rightarrow \text{K}_3\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{CrPO}_4$ ;

б) алюминий → алюминий хлорид → алюминий гидроксид → алюминий гидроксонитрат → алюминий дигидроксонитрат → алюминий нитрат

6. Расставить коэффициенты электронно-ионным методом в уравнении реакции протекающей по схеме:  $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{HCOOH} + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Определить факторы эквивалентности окислителя и восстановителя.

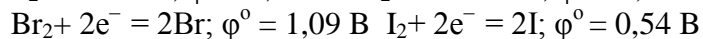
## Лабораторная работа “Химия галогенов”

**Цель работы:** ознакомление с лабораторными методами получения галогенов и их соединений с водородом; изучение окислительно-восстановительных свойств галогенов и их важнейших соединений; проведение качественных реакций на галогены и галогенид-ионы.

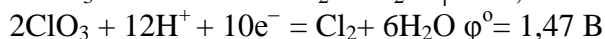
**Оборудование и реактивы:** пробирки, микрошпатель, сухие соли и растворы: KCl, KBr, KI или NaCl, NaBr, NaI, KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub> или K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; концентрированный раствор серной кислоты, концентрированный раствор ортофосфорной кислоты, растворы тиосульфата натрия, хлорида железа(III) FeCl<sub>3</sub>, раствор серной кислоты 1М, раствор хлората калия или несколько кристалликов сухой соли; сахарная пудра, органический растворитель.

**Ход работы.** Галогены (фтор, хлор, бром, йод) находятся в земной коре, а также в воде океанов, морей и соленых озер в составе их солей – галогенидов: NaCl, KCl, NaBr, KBr, NaI, KI, CaF<sub>2</sub> и др. Из этих соединений галогены получают для технических и лабораторных целей химическими и электрохимическими методами.

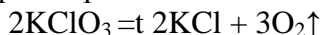
Будучи неметаллами, галогены являются окислителями, но их окислительные свойства в ряду фтор–хлор–бром–йод уменьшаются, о чем свидетельствуют значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций ( $\varphi^0$ ):



Большое техническое значение имеют галогеноводороды (HF, HCl, HBr, HI), в особенности хлороводород и его водный раствор – соляная кислота. В этих соединениях галогены находятся в отрицательной степени окисления (-1), поэтому они являются восстановителями. Восстановительные свойства галогеноводородов возрастают в порядке, обратном увеличению окислительных свойств галогенов. Таким образом, наиболее сильным восстановителем является йодоводород. Среди многочисленных соединений галогенов в положительных степенях окисления особое место занимает хлорат калия KClO<sub>3</sub> (бертолетова соль). Это соединение является сильным окислителем, его окислительные свойства проявляются и в растворенном, и в расплавленном, и в твердом состояниях. В растворах хлорат калия восстанавливается до хлорида калия или до свободного хлора. В кислой среде при стандартных условиях окислительные свойства хлорат-ионов характеризуются следующими значениями окислительно-восстановительных потенциалов:



Хлорат калия в твердом порошкообразном состоянии входит в состав спичек, зажигательных смесей, осветительных ракет и составы для фейерверков. В этом случае его окислительные свойства объясняются разложением при нагревании с выделением кислорода по уравнению:



**Опыт 1. Получение галогенов.** В три сухие пробирки внести по одному микрошпателью KCl, KBr и KI (или NaCl, NaBr, NaI) и по одному микрошпателью любого окислителя из числа KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub> или K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Вещества в пробирках перемешать встряхиванием. Во все пробирки добавить по 2–3 капли концентрированной серной кислоты и наблюдать выделение газообразного хлора, брома и иода, отличающихся окраской. Галогены являются ядовитыми веществами, поэтому опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

Убедившись в протекании реакции, в пробирки внести по 5–6 капель тиосульфата натрия, который восстанавливает их до галогенидов.

Хлор можно также получить из соляной кислоты. Для этого в пробирку внести микрошпатель окислителя (KMnO<sub>4</sub> или MnO<sub>2</sub>) и 2–3 капли концентрированной соляной кислоты. Убедившись в протекании реакции, добавить в пробирку 5–6 капель Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В отчете описать опыт, написать уравнения реакций и указать окраску галогенов. Все реакции уравнивать методом полуреакций. В выводе сформулировать сущность лабораторного метода получения галогенов и объяснить, почему этот метод неприменим для получения фтора.

**Опыт 2. Получение галогеноводородов.** *Получение хлороводорода.* В сухую пробирку внести один микрошпатель кристаллического хлорида натрия и добавить 4–5 капель концентрированной серной кислоты. Вспучивание хлорида натрия и выделение газа свидетельствуют о протекании реакции. Поднести к пробирке смоченную водой синюю лакмусовую бумагу (вместо лакмуса можно использовать универсальную индикаторную бумагу) и наблюдать изменение её окраски. В отчете описать опыт, написать уравнение реакции и объяснить изменение окраски индикатора. Объяснить, почему в опыте используется твердый хлорид натрия и концентрированная кислота, а не раствор соли и не разбавленная кислота.

*Получение бромоводорода и йодоводорода.* В две сухие пробирки внести по одному микрошпателю кристаллических солей: бромида и иодида натрия (или калия). Добавить к ним по 4–5 капель концентрированной ортофосфорной кислоты. Пробирки слегка подогреть на пламени спиртовки. Вспучивание солей и выделение газов свидетельствует о протекании реакции.

Смочить водой индикаторную бумагу и подержать ее у отверстия пробирок, наблюдать изменение окраски индикатора. В отчете описать опыт, объяснить изменение окраски индикатора, написать уравнения реакций. Объяснить, почему в опытах используется не серная кислота (как при получении хлороводорода), а ортофосфорная.

### **Опыт 3. Восстановительные свойства галогеноводородов и галогенидов.**

В три пробирки внести по 4–5 капель раствора  $\text{FeCl}_3$  и по 2–3 капли одномолярного раствора серной кислоты. Добавить по 3–4 капли растворов  $\text{KI}$  (первая пробирка),  $\text{KBr}$  (вторая) и  $\text{KCl}$  (третья пробирка). По изменению окраски раствора определить, в какой пробирке произошло восстановление  $\text{FeCl}_3$  до  $\text{FeCl}_2$  и окисление галогенид-иона. Написать уравнение реакции. Сравнивая окислительно-восстановительные потенциалы галогенидионов с потенциалом полуреакции:  $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ ;  $\varphi^0 = 0,77 \text{ В}$ , объяснить результаты опыта.

### **Опыт 4. Исследование окислительных свойств хлората калия**

*Взаимодействие  $\text{KClO}_3$  с иодидом калия.* В пробирку внести 4–5 капель раствора  $\text{KI}$ , прибавить 2–3 капли раствора хлората калия или несколько кристалликов сухой соли и 3–4 капли разбавленной серной кислоты. Наблюдать появление бурой окраски раствора. Объяснить опыт, написать уравнение реакции.

*Окисление соляной кислоты.* В пробирку поместить 1/3 микрошпателя кристаллического хлората калия и прибавить 2–3 капли концентрированной соляной кислоты. Наблюдать выделение газа, обратить внимание на его окраску. Написать уравнение реакции.

*Окисление оксида марганца (IV).* В сухом фарфоровом тигле смешать по одному микрошпателю хлората калия и диоксида марганца и внести в смесь одну гранулу твердого гидроксида калия. На пламени спиртовки довести смесь до расплавленного состояния и нагревать несколько минут. Наблюдать изменение окраски, что свидетельствует об окислении  $\text{MnO}_2$ . Описать опыт и написать уравнение реакции, учитывая, что зеленый цвет продукта свидетельствует об образовании манганата калия.

*Зажигание смеси сахара и  $\text{KClO}_3$ .* (Опыт опасен, поэтому его выполнение требует осторожности!) Небольшое количество (1–2 микрошпателя) мелко растертой бертолетовой соли осторожно смешать стеклянной палочкой в фарфоровом тигле с равным количеством сахарной пудры. Смесь не растирать, так как при растирании возможно воспламенение. К смеси прибавить (осторожно, из длинной пипетки) одну каплю концентрированной серной кислоты. Наблюдать вспышку смеси. Описать опыт, объяснить иницилирующее действие серной кислоты, написать уравнение реакции.

**Опыт 5. Качественные реакции на галогены.** В две пробирки отдельно внести по 2–3 капли бромной и иодной воды. Добавить в каждую пробирку по 5–6 капель какого-либо органического растворителя. Растворы перемешать стеклянной палочкой. Отметить окраску отстоявшихся слоев в пробирках. В отчете описать опыт.

**Опыт 6. Качественные реакции на галогенид-ионы.** Образование осадков  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  является характерной реакцией на галогенид-ионы. Получить указанные вещества реакциями ионного обмена. Растворы соответствующих солей брать объемом 4–5 капель. Обратить внимание на вид и цвет осадков. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.



## Лабораторная работа “Свойства серы и ее соединений”

**Цель работы:** изучение свойств серы и ее наиболее распространенных соединений.

**Оборудование и реактивы:** спиртовки, лакмусовая или универсальная индикаторная бумажка, пробирки, микрошпатель; смесь порошков цинка (или алюминия, железа) с серой в соотношении 1:2; раствор концентрированной азотной кислоты, концентрированная соляная кислота, растворы хлорида бария, перманганата калия, дихромата калия, сульфита натрия, сульфата цинка, сульфата марганца (II), нитрата свинца (II), хлорида сурьмы (III), сульфида аммония, сульфида натрия, нитрата висмута (III).

**Ход работы.** Сера является неметаллом, и в реакциях с металлами она является окислителем. Однако при взаимодействии с более сильными окислителями (фтор, кислород, азотная кислота и др.) сера проявляет восстановительные свойства.

В соединениях сера находится в степенях окисления  $-2$  ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$  и др.),  $+4$  ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и др.) и  $+6$  ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и др.). Соединения серы (II) – восстановители, серы (VI) – окислители, а серы (IV) проявляют окислительно-восстановительную двойственность.

Самое важное соединение серы – серная кислота. Она производится в огромных количествах и применяется в производстве удобрений, в нефтехимии, при получении химических реактивов, для обработки металлов. Серная кислота является окислителем, причем окислительная способность повышается с увеличением её концентрации в растворе. Концентрированная серная кислота окисляет металлы, находящиеся в ряду напряжений до серебра, а также многие неметаллы.

Познавательное и практическое значение имеет гидролиз соединений серы – сульфидов, сульфитов и сульфатов, а также изучение растворимости сульфидов в различных растворителях.

Все сульфиды по растворимости подразделяются на четыре группы:

1) растворимые в воде (к ним относятся сульфиды щелочных металлов, сульфиды бария, кальция, стронция и сульфид аммония);

2) нерастворимые в воде, но растворимые в соляной и разбавленной серной кислотах (к ним относятся сульфиды цинка, железа(II) и марганца(II));

3) нерастворимые в воде, в  $\text{HCl}$  и в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , но растворимые в кислотах-окислителях ( $\text{HNO}_3$ , концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , хлорноватая, селеновая);

4) растворимые в водных растворах сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов и сульфида аммония с образованием сульфосолей.

Большинство сульфидов имеют окраску (например,  $\text{PbS}$  – черный,  $\text{CdS}$  – желтый,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – оранжевый и т.д.). Различие в окраске и растворимости сульфидов в различных средах используется в аналитической химии для обнаружения и разделения катионов.

По химическим свойствам различают сульфиды основные, кислотные и амфотерные. Различие химических свойств сульфидов проявляется в реакциях гидролиза и при взаимодействии сульфидов разной природы между собой.

**Опыт 1. Окислительные и восстановительные свойства серы.** *Окислительные свойства серы.* В сухую пробирку насыпать смесь порошков цинка (или алюминия, железа) с серой в соотношении 1:2. Пробирку нагреть на пламени спиртовки в вытяжном шкафу. Доказать опытом, что образовавшийся белый порошок содержит в своем составе ион  $\text{S}^{2-}$ . Написать уравнение реакции.

*Восстановительные свойства серы.* В пробирку насыпать один микрошпатель порошка серы и добавить 5–6 капель концентрированной азотной кислоты. Смесь нагреть на пламени спиртовки до полного исчезновения серы. Какой газ при этом выделяется? К полученному раствору добавить 1–2 капли раствора хлорида бария. На присутствие какого иона указывает образование белого осадка? Описать опыт и написать уравнение взаимодействия серы с азотной кислотой. Сделать общий вывод о химических свойствах серы.

**Опыт 2. Сероводород и его свойства.** *Получение сероводорода и его горение.* Пробирку, на 1/3 наполненную мелкими кусочками сульфида железа (II), закрепить в штативе. Добавить в неё 5–6 капель концентрированной соляной кислоты. Быстро закрыть пробирку пробкой с отводной

трубкой. Выделяющийся газ зажечь у конца отводной трубки. Над пламенем горящего газа подержать смоченную водой синюю лакмусовую или универсальную индикаторную бумажку. Наблюдать изменение её цвета.

В отчёте описать опыт и наблюдения. Написать уравнения реакций: 1) получения сероводорода, 2) его горения, 3) взаимодействия с водой газа, полученного при горении сероводорода. Объяснить изменение цвета индикатора.

*Восстановительные свойства сероводорода.* В две пробирки внести по 5 капель перманганата калия и дихромата калия. Растворы подкислить серной кислотой и в каждую из пробирок добавить по каплям сероводородную воду до изменения окраски каждого раствора. Объяснить изменение окраски растворов, написать уравнения реакций. Коэффициенты перед веществами найти методом полуреакций.

*Кислотные свойства сероводорода.* Что представляет собой водный раствор  $H_2S$ , какие молекулы и ионы находятся в этом растворе? С помощью универсальной индикаторной бумаги определить водородный показатель сероводородной воды. Написать схемы двух ступеней диссоциации  $H_2S$  в растворе и выражения для расчета констант диссоциации по обеим ступеням. Выписать из справочника численные значения констант диссоциации. Сделать вывод о силе сероводородной кислоты.

**Опыт 3. Получение сульфидов и изучение их растворимости.** *Получение сульфидов.* В 5 пробирок поместить по 4–5 капель растворов сульфата цинка, сульфата марганца (II), нитрата свинца (II), хлорида сурьмы (III) и хлорида бария. В каждую пробирку добавить раствор сульфида аммония или сульфида натрия. В каких пробирках выпал осадок? Если осадок не выпал, объяснить причину. Отметить окраску полученных осадков и написать уравнения реакций их получения. Полученные сульфиды сохранить для следующего опыта.

*Исследование растворимости сульфидов в HCl.* В пробирки с полученными в опыте 1 сульфидами, добавить соляную кислоту и отметить, в каких пробирках наблюдалось растворение осадков. Написать уравнения реакций в молекулярном и в ионном виде.

*Исследование растворимости сульфидов в HNO<sub>3</sub>.* В пробирки, в которых осадки сульфидов не растворились в соляной кислоте, добавить концентрированную азотную кислоту (опыт проводить в вытяжном шкафу!). Отметить выделение газа (какого?). Написать уравнения реакций, коэффициенты перед веществами найти методом полуреакций.

№ пробирки	Сульфид	Растворимость		
		в воде	в HCl	в HNO <sub>3</sub>

**Опыт 4. Изучение свойств соединений серы (IV).** *Восстановительные свойства сульфита натрия.* В пробирку с 5–6 каплями раствора перманганата калия добавить 3–4 капли серной кислоты и несколько кристалликов сульфита натрия. Что наблюдается? Написать уравнение реакции, коэффициенты найти методом полуреакций.

*Диспропорционирование сульфита натрия.* Поместить микрошпатель кристаллического сульфита натрия в сухую пробирку и нагреть в пламени спиртовки в течение 4–5 минут. После того как пробирка остынет, растворить её содержимое в воде. Полученный раствор разделить на две части. К первой части добавить реактив для обнаружения сульфид-ионов. Какое другое соединение образуется при диспропорционировании сульфита натрия и как его обнаружить? Написать уравнения всех реакций.

*Окислительные свойства сульфита натрия.* В свежеприготовленный раствор сульфита натрия добавить раствор сульфида натрия. Отметить образование осадка. Какую функцию проявляет сульфит по отношению к сульфиду? Почему раствор сульфита натрия должен быть свежеприготовленным?

Какие свойства – окислительные или восстановительные – выражены сильнее у сульфита натрия и других соединений серы (IV)?

**Опыт 5. Изучение свойств серной кислоты.** *Дегидратирующие свойства серной кислоты.* Стеклопалочкой, смоченной концентрированной серной кислотой, написать что-нибудь на листочке бумаги. Бумагу слегка прогреть, держа её высоко над пламенем горелки. Что наблюдается? В отчёте описать опыт, дать его объяснение и сделать вывод.

*Взаимодействие серной кислоты с металлами.* Подействовать в трех пробирках разбавленной серной кислотой на магний, цинк и медь. Написать уравнения реакций  $H_2SO_4$  с магнием и цинком. Почему разбавленная серная кислота не взаимодействует с медью? Повторить опыт, подействовав на металлы концентрированной кислотой (под тягой!), наблюдать выделение газов в первой и третьей пробирках (определить газы по их запаху) и образование белого осадка во второй. Написать уравнения реакций, подобрать коэффициенты методом полуреакций. В выводе сформулировать главное отличие концентрированной серной кислоты от разбавленной в окислительно-восстановительных реакциях с металлами.

**Опыт 6. Гидролиз солей, серосодержащих кислот.** Обратимый гидролиз сульфидов. На полоску универсальной индикаторной бумаги нанести каплю раствора сульфида натрия и каплю раствора сульфида аммония. Определить водородный показатель растворов, записать уравнения реакций гидролиза, сделать вывод о полноте гидролиза этих соединений.

*Необратимый гидролиз сульфида алюминия.* К 3–4 каплям сульфата алюминия прибавить несколько капель сульфида аммония. Наблюдать выпадение осадка. Проверить отношение полученного осадка к кислотам и щелочам, предварительно разделив его на две части. Написать уравнения реакций гидролиза сульфида алюминия и взаимодействия полученного осадка с кислотой и щелочью.

*Обратимый гидролиз сульфитов.* С помощью универсальной индикаторной бумаги определить pH раствора сульфита натрия, сделать вывод и написать уравнения гидролиза в ионном и молекулярном виде.

*Необратимый гидролиз сульфита алюминия.* К 3–4 каплям сульфата алюминия прибавить по каплям раствор сульфита натрия, который приготовить предварительно растворением этой соли в воде. Наблюдать выпадение осадка и выделение газа. Написать уравнение реакции.

*Обратимый гидролиз сульфатов.* С помощью универсальной индикаторной бумаги определить pH растворов сульфатов цинка, алюминия и кадмия. Написать уравнения их гидролиза в молекулярном и ионном виде. Провести аналогичный опыт с растворами сульфатов натрия и калия, почему гидролиз этих солей не наблюдается?

### **Лабораторная работа** **“Главная подгруппа пятой группы”**

**Цель работы:** получение и исследование свойств наиболее распространенных соединений азота, фосфора, сурьмы и висмута.

**Оборудование и реактивы:** Смесь кристаллического хлорида аммония и гидроксида натрия (или KOH), концентрированная соляная кислота, растворы щелочей, перманганата калия, дихромата калия, молибдата аммония,  $NaNO_2$  (или  $KNO_2$ ),  $Na_3PO_4$  или  $K_3PO_4$ , хлорида сурьмы (III), нитрата висмута (III); подкисленный раствор NaI (или KI), разбавленная и концентрированная  $HNO_3$ , небольшое количество красного фосфора, универсальная индикаторная бумага, стеклянные палочки, пробирки.

**Ход работы.** Среди многочисленных соединений азота особый интерес, в связи с широким применением, вызывают аммиак, соли азотистой кислоты – нитриты, азотная кислота  $HNO_3$  и ее соли – нитраты.

В промышленности аммиак получают путем каталитического синтеза из азота и водорода. В лабораториях для получения аммиака используют реакции между солями аммония (например,  $NH_4Cl$ ) и щелочами. Реагенты берутся в виде твердых веществ либо в виде концентрированных растворов. Реакция протекает в две стадии: 1) образование гидроксида аммония; 2) его разложение с выделением  $NH_3$ .

Аммиак бесцветен, но, тем не менее, он легко обнаруживается различными способами: 1) по запаху; 2) с помощью влажной индикаторной бумаги по её окрашиванию под действием газообразного аммиака; 3) с помощью газообразного хлороводорода, с которым аммиак соединяется, образуя кристаллический хлорид аммония в виде белого дыма (стеклянную палочку, смоченную концентрированным раствором соляной кислоты, подносят к пробирке, в которой идет реакция). Аммиак обладает восстановительными свойствами. В газообразном состоянии при нагревании он восстанавливает металлы из оксидов, а в растворенном, в кислой среде, обесцвечивает раствор перманганата натрия и изменяет окраску дихромата калия, образуя соли марганца (II) и хрома (III). Аммиак при этом окисляется с образованием азота.

Азотистая кислота  $\text{HNO}_2$  и её соли нитриты обладают окислитель-но-восстановительной двойственностью: в реакциях с сильными восстановителями (KI,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) они окислители (восстанавливаются до оксида азота (II), а с сильными окислителями ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KClO}_3$ ) – восстановители (окисляются до нитратов).

Для азотной кислоты и ее солей характерны окислительные свойства. В этом качестве азотная кислота используется в реакциях с металлами и неметаллами, а нитраты – для вскрытия минералов. Вскрытием минералов называются реакции, в которых химически инертные минералы пиролюзит  $\text{MnO}_2$ , хромит  $\text{FeO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , рутил  $\text{TiO}_2$ , циркон  $\text{ZrSiO}_4$  и другие превращаются в растворимые соединения, удобные для дальнейшей переработки. Вскрытие минералов чаще всего производится их сплавлением со смесью щелочей и нитратов.

Среди соединений фосфора наибольшее практическое значение имеют ортофосфорная кислота и ее соли. Ортофосфорную кислоту в промышленности получают действием серной кислоты на природное соединение фосфат кальция (суперфосфат), а в лабораториях для этой цели используют реакцию красного фосфора с азотной кислотой. Обнаружить ортофосфорную кислоту можно раствором молибдата аммония, с которым она образует комплексное соединение ярко-желтого цвета.

Ортофосфорная кислота – слабая, поэтому её растворимые соли (ортофосфаты щелочных металлов) гидролизуются по аниону. Но большинство фосфатов не растворяется в воде, кислотах, щелочах и агрессивных средах. Образование нерастворимых фосфатов на поверхности металлов применяется для защиты металлов от коррозии. В технике эту операцию называют фосфатированием.

С соединениями мышьяка в учебных лабораториях опытов не проводят, так как они очень ядовиты. У сурьмы и висмута наибольший интерес представляют их соединения в степенях окисления +3 и +5: гидроксиды, соли и сульфиды.

**Опыт 1. Получение и обнаружение аммиака.** Смесь растворов хлорида аммония и гидроксида натрия (или KOH), поместить в пробирку и осторожно нагреть на пламени горелке.

Выделение аммиака установить с помощью влажной универсальной индикаторной бумаги или с помощью стеклянной палочки, смоченной концентрированной соляной кислотой.

В отчете описать опыт и свои наблюдения, а также уравнения реакций образования аммиака и белого дыма около стеклянной палочки.

**Опыт 2. Восстановительные свойства аммиака.** В две пробирки поместить по 5–6 капель растворов перманганата калия и дихромата калия, подкислить их серной кислотой и прибавлять по каплям раствор аммиака до обесцвечивания первого и изменения окраски второго. В отчете написать уравнения реакций и найти в них коэффициенты методом полуреакций.

**Опыт 3. Окислительно-восстановительная двойственность нитритов.** *Окислительные свойства нитритов.* Провести в пробирке (под тягой!) реакцию между растворами  $\text{NaNO}_2$  (или  $\text{KNO}_2$ ) и подкисленным раствором NaI (или KI), обратить внимание на изменение окраски раствора и цвет выделяющегося газа. В отчете описать опыт и составить уравнения реакций: а) нитрита с иодидом в присутствии серной кислоты; б) окисления образующегося оксида азота (II) кислородом воздуха на выходе из пробирки. Первую реакцию уравнивать методом полуреакций.

*Восстановительные свойства нитритов.* Выбрать из предложенных реактивов два известных окислителя и провести их восстановление нитритом натрия (или калия) в кислой среде.

Описать ход опыта, написать уравнения реакций. В выводе объяснить причину окислительно-восстановительной двойственности нитритов.

**Опыт 4. Взаимодействие азотной кислоты с металлами.** Внимание! Опыты с азотной кислотой проводятся в вытяжном шкафу.

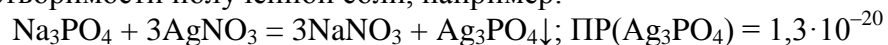
В отдельных пробирках провести шесть опытов по взаимодействию разбавленной  $\text{HNO}_3$  и концентрированной  $\text{HNO}_3$  с магнием, цинком и медью. Гранулы цинка и меди после опыта обмыть струей воды и вернуть для повторного использования. Описать наблюдения, составить уравнения реакций и подобрать в них коэффициенты методом полуреакций, сделать выводы. В выводах отразить влияние природы металла (положение в ряду напряжений) и концентрации азотной кислоты на состав продуктов её восстановления в этих реакциях.

**Опыт 5. Получение и обнаружение фосфорной кислоты.** Осторожно подействовать концентрированной азотной кислотой на небольшое количество красного фосфора (опыт проводить под тягой, обратить внимание на окраску выделяющегося газа). К полученному раствору прибавить раствор молибдата аммония (1–2 капли) для обнаружения фосфат-ионов. В отчете описать опыт, привести уравнение реакции фосфора с  $\text{HNO}_3$ , уравнив его методом полуреакций.

**Опыт 6. Гидролиз фосфатов.** С помощью универсальной индикаторной бумаги определить среду и pH раствора  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  или  $\text{K}_3\text{PO}_4$ . Написать молекулярные и ионные уравнения ступенчатого гидролиза этой соли. Используя табличные значения констант ступенчатой диссоциации ортофосфорной кислоты ( $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$ ), вычислить константу гидролиза и степень гидролиза в 1 М растворе соли по каждой ступени. В отчете привести все уравнения реакций и все расчеты. В выводе указать, какая из ступеней гидролиза имеет практическое значение, а какие можно в общем случае не учитывать.

**Опыт 7. Получение нерастворимых фосфатов.** Используя раствор ортофосфата натрия (или калия) и растворы других солей, имеющих в наличии, провести по своему выбору не менее пяти реакций получения нерастворимых фосфатов.

В отчете написать уравнения реакций и привести после каждой из них справочную величину произведения растворимости полученной соли, например:



В выводе указать практическое значение проведенных реакций; какие из них используются при водоподготовке для «доумягчения» воды?

**Опыт 8. Получение гидроксидов сурьмы (III) и висмута (III) и исследование их свойств.**  
*Получение гидроксида сурьмы (III).* В две пробирки поместить по 3–4 капли раствора хлорида сурьмы (III). В каждую пробирку прибавить по 3–5 капель раствора щелочи до выпадения осадка. В одной из пробирок на осадок гидроксида сурьмы (III) подействовать соляной кислотой (добавить несколько капель), в другую – раствором щелочи. Наблюдать протекание реакций в обоих случаях. В отчете описать опыт, написать все уравнения проделанных реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде. Сделать вывод об кислотн о-основных свойствах гидроксида сурьмы (III).

*Получение гидроксида висмута (III).* Получить нерастворимый  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  взаимодействием нитрата висмута (III) с раствором щелочи. Подействовать на осадок азотной кислотой и щелочью. Почему с кислотой гидроксид висмута взаимодействует, а со щелочью реакция не идет? В отчете описать опыт, написать уравнения реакций получения гидроксида висмута (III) и его взаимодействия с азотной кислотой в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

**Опыт 9. Гидролиз солей сурьмы (III) и висмута (III).** В две пробирки налить 4–5 капель раствора хлорида сурьмы (III) и нитрата висмута (III). В каждую пробирку добавлять по каплям воду, перемешивая раствор стеклянной палочкой. Наблюдать помутнение растворов и выпадение осадков основных солей.

Прибавить несколько капель концентрированной соляной кислоты к хлориду сурьмы (III) и концентрированной азотной кислоты к нитрату висмута (III); осадки при этом растворяются. Снова прилить воду, наблюдается вторичное образование осадка. Объяснить это явление. В отчете написать в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения следующих реакций: а) гидролиза хлорида сурьмы (III) и нитрата висмута (III) в две ступени с образованием основных

солей – хлорида дигидроксосурьмы (III) и нитрата дигидроксовисмута (III); б) разложения основных солей с образованием оксохлорида сурьмы (III)  $SbOCl$  и оксонитрата висмута (III)  $BiONO_3$ ; в) растворения осадков оксосолей при приливании кислот. В выводе объяснить причину гидролиза солей сурьмы и висмута, а также указать, какая из солей гидролизуеться в большей степени и почему.

**Опыт 10. Получение и изучение свойств сульфидов сурьмы (III) и висмута (III).** *Сульфид сурьмы (III).* В пробирку с 2–3 каплями раствора хлорида сурьмы (III) прибавить 5–8 капель раствора сульфида натрия (или сульфида аммония), обратить внимание на яркую окраску образующегося сульфида сурьмы (III). После отстаивания осадка слить с него жидкость, после чего добавить раствор сульфида натрия (или аммония).

Перемешивая осадок стеклянной палочкой, наблюдать его растворение с образованием сульфосоли  $Na_3SbS_3$ . К полученному раствору прибавить 5–6 капель концентрированной соляной кислоты, при этом снова образуется сульфид сурьмы (III) и выделяется газ с характерным запахом. По запаху определить, какой газ выделяется.

В отчете описать опыт и составить уравнения реакций: а) получения сульфида сурьмы (III); б) его растворения в сульфиде натрия; в) разложения сульфосоли соляной кислотой. В выводе привести общее название всех сульфидов, растворяющихся в растворах сульфидов щелочных металлов и аммония. Объяснить причину неустойчивости сульфокислот.

*Сульфид висмута (III).* Получить сульфид висмута (III) по ионообменной реакции нитрата висмута (III) с сульфидом натрия, отметить цвет осадка. Подействовать на осадок раствором  $Na_2S$  – осадок не растворяется. Слить раствор с осадка и подействовать на него концентрированной азотной кислотой – осадок растворяется (для ускорения реакции пробирку можно подогреть на пламени спиртовки).

В отчете описать опыт. Составить уравнения реакций получения сульфида висмута (III) и его взаимодействия с  $HNO_3$ , имея в виду, что вторая реакция является окислительно-восстановительной, в которой образуются нитрат висмута (III), серная кислота и оксид азота (II). Уравнять реакцию методом полуреакций. Объяснить, почему сульфид висмута (III) не образует сульфосоль при взаимодействии с раствором сульфида натрия.

### **Лабораторная работа** **“Главная подгруппа четвертой группы”**

**Цель работы:** получение и исследование свойств наиболее распространенных соединений углерода, кремния, олова и свинца.

**Оборудование и реактивы:** кусочки мрамора или мела, гранулы цинка, кусочки меди, конц. соляная кислота, растворы хлоридов или нитратов кальция, стронция и бария, карбоната натрия, силиката натрия, нитрата никеля (II), сульфата меди (II), хлорида олова (II), хлорида олова (IV), нитрата свинца (II), гидроксида аммония, иодида калия, сульфата марганца (II); оксид свинца (IV); колба Вюрца, круглодонная колба, газоотводная стеклянная трубка, пробирки, микрошпатель.

**Ход работы.** Главную подгруппу четвертой группы периодической системы Д.И. Менделеева составляют химические элементы углерод, кремний, германий, олово и свинец. Их простые вещества и многие соединения широко используются в жизни и деятельности человека.

Углерод – основа органической химии, но и в неорганической химии его соединения представлены достаточно полно. Изучение неорганических соединений углерода начинается с получения углекислого газа и нерастворимых карбонатов, с изучения гидролиза растворимых карбонатов.

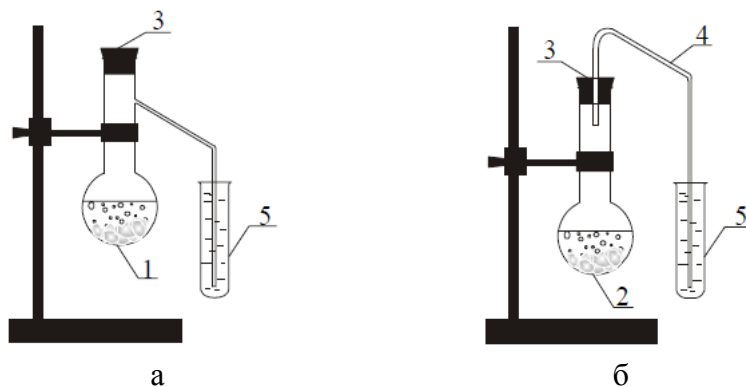
При изучении соединений кремния особое внимание уделяют кремниевой кислоте, так как это случай нерастворимой кислоты и гелеобразного состояния вещества, с которыми знакомятся студенты при изучении химии. Полезны также опыты по получению нерастворимых и гидролизу растворимых силикатов, так как они позволяют сравнить их с аналогичными соединениями углерода.

Германий и его соединения редки, и в учебных целях не используются. Олово, свинец и их соединения, наоборот, широко используются в лабораторных целях. Эти металлы можно получать из растворов их солей вытеснением более активными металлами. Оксиды и гидроксиды этих металлов амфотерны.

Особое внимание уделяется окислительно-восстановительным свойствам соединений олова и свинца. Хлорид олова (II) используется в химических лабораториях и для технических целей как восстановитель, а диоксид свинца – как один из самых сильных окислителей.

Элементы одной подгруппы – это сходные элементы, но каждый из них обладает многими индивидуальными особенностями. Для олова и свинца отличие проявляется, в частности, при получении и растворении сульфидов. Сульфид двухвалентного олова  $\text{SnS}$  нерастворим в разбавленных кислотах, но растворим в концентрированной  $\text{HCl}$  и в кислотах-окислителях; с сульфидами щелочных элементов и сульфидом аммония он не взаимодействует. Сульфид четырехвалентного олова  $\text{SnS}_2$  – сульфоангидрид, т.е. он взаимодействует с растворами сульфидов щелочных элементов и аммония с образованием растворимых сульфосолей. Сульфид двухвалентного свинца  $\text{PbS}$  относится к сульфидам, растворимым в кислотах-окислителях, а сульфид четырехвалентного свинца не существует вследствие разложения в момент образования по реакции внутримолекулярного окисления-восстановления.

**Опыт 1. Получение оксида углерода (IV) и его растворение в воде.** Собрать простейшую установку для получения оксида углерода (IV) по рисунку 1 а или б. В первом случае используется колба Вюрца (1), плотно закрываемая пробкой (3), а во втором – круглодонная колба (2), которая также закрывается пробкой со вставленной в нее газоотводной стеклянной трубкой (4). В обоих случаях конец газоотводной трубки опускается в пробирку с водой (5).



**Рис. 1. Установки для получения диоксида углерода**  
1) колба Вюрца; 2) колба; 3) пробка; 4) газоотводная трубка; 5) пробирка

В реакционный сосуд (1) или (2) положить 3–4 маленьких кусочка мрамора, внести 5 капель воды и 10 капель концентрированной соляной кислоты. Быстро закрыть реакционный сосуд пробкой, конец газоотводной трубки опустить в пробирку с дистиллированной водой. Пропускать газ 2–3 мин, после чего проверить среду полученного в пробирке раствора универсальной индикаторной бумагой.

Описать опыт. Написать схему равновесия, существующего в водном растворе диоксида углерода. Как и почему смещается это равновесие при добавлении в раствор щелочи и кислоты?

**Опыт 2. Получение малорастворимых карбонатов.** В трех пробирках получить карбонаты кальция, стронция и бария взаимодействием растворимых солей этих металлов с раствором карбоната натрия. Дать растворам отстояться, после чего из пробирок слить, удалить пипеткой или кусочком фильтровальной бумаги всю (или хотя бы часть) жидкость. Добавить к осадкам по одной капле концентрированной соляной кислоты. Что наблюдается? Написать уравнения получения карбонатов и их взаимодействия с соляной кислотой в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

**Опыт 3. Гидролиз растворимых карбонатов.** С помощью универсальной индикаторной бумаги установить среду растворов карбонатов натрия и калия. Написать уравнения гидролиза в

молекулярном и ионно-молекулярном виде и объяснить, почему в обоих случаях среда одинаковая.

**Опыт 4. Получение кремниевой кислоты.** К 4–5 каплям раствора силиката натрия добавить 6–7 капель 2 М соляной кислоты. Наблюдать образование геля кремниевой кислоты. Написать уравнение реакции. Объяснить, почему формула кремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  является условной, каков действительный состав геля?

**Опыт 5. Получение малорастворимых силикатов.** В три пробирки внести по 3–4 капли растворов хлорида бария, нитрата никеля (II) и сульфата меди (II). Добавить в каждую пробирку по 2–3 капли раствора силиката натрия. Описать опыт, написать уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде, отметить цвет осадков.

**Опыт 6. Гидролиз растворимого силиката.** С помощью универсальной индикаторной бумаги установить среду раствора силиката натрия. Написать уравнение гидролиза в молекулярном и ионном виде. Объяснить, почему среда раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  более щелочная, чем раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Опыт 7. Получение олова и свинца.** В одну пробирку внести раствор хлорида олова (II), а в другую – нитрата свинца (II). В каждую пробирку опустить по одной грануле цинка. Наблюдать появление на гранулах мелких кристалликов металлического олова и свинца. Написать уравнения реакций и объяснить их самопроизвольное протекание. Возможно ли протекание таких реакций, если гранулы цинка заменить на кусочки меди? Сформулировать вывод.

**Опыт 8. Получение гидроксидов олова (II) и свинца (II) и исследование их основно-кислотных свойств.** *Гидроксид олова (II).* В двух пробирках получить гидроксид олова (II) взаимодействием раствора хлорида олова (II) с гидроксидом аммония.

Для исследования свойств гидроксида олова (II) в одну пробирку добавить соляную кислоту, в другую – избыток раствора щелочи.

Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций получения гидроксида олова (II) и взаимодействия его с раствором гидроксида натрия и соляной кислотой, учитывая, что в щелочном растворе образуется гидроксокомплексное соединение.

*Гидроксид свинца (II).* Взаимодействием растворённого нитрата свинца (II) с гидроксидом аммония получить в двух пробирках гидроксид свинца (II). Отметить цвет осадка. Растворить осадок, добавляя в первую пробирку 2 М азотную кислоту, а во вторую – раствор щелочи. Написать уравнения реакций получения гидроксида свинца (II) и взаимодействия его с кислотой и щелочью в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Почему для растворения  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  можно использовать серную и соляную кислоту, а для растворения  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  – нельзя? Сформулировать вывод об основно-кислотных свойствах гидроксидов олова (II) и свинца (II).

**Опыт 9. Получение гидроксида олова (IV) и оксида свинца (IV) и исследование их основно-кислотных свойств.** *Гидроксид олова (IV).* В две пробирки внести по 3–5 капель раствора хлорида олова (IV) и добавить гидроксид натрия до появления осадков гидроксида олова (IV). Растворить осадки, добавляя в первую пробирку разбавленную соляную кислоту, а во вторую – разбавленный раствор гидроксида натрия. Написать уравнения получения гидроксида олова (IV) и его взаимодействия с кислотой и раствором щелочи в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

*Амфотерные свойства оксида свинца (IV).* В фарфоровый тигель внести один микрошпатель оксида свинца (IV), 6–8 капель концентрированного раствора гидроксида натрия и нагреть тигель на горелке. После охлаждения отобрать пипеткой в пробирку образовавшийся раствор гексагидроксоплюмбата (IV) натрия и добавить к нему по каплям концентрированную соляную кислоту до появления осадка хлорида свинца (IV) желтого цвета.

Написать уравнения реакций получения гексагидроксоплюмбата (IV) натрия и его взаимодействия с соляной кислотой. Какие свойства проявляет оксид свинца (IV) в этом опыте?

Как можно на опыте установить свойства оксида свинца (IV), противоположные тем, которые он проявляет при взаимодействии с гидроксидом натрия? Чем затруднено проведение такого опыта?



**Опыт 10. Гидролиз солей олова (II) и свинца (II).** *Гидролиз хлорида олова (II).* В пробирку с 3–4 каплями воды опустить 2–3 кристаллика хлорида олова (II). Разместить содержимое пробирки стеклянной палочкой до полного растворения кристаллов и с помощью универсальной индикаторной бумаги определить pH раствора. Добавить в пробирку еще 5–6 капель воды, отметить образование осадка основной соли – хлорида гидроксоолова (II). Прибавлением какого реактива можно уменьшить гидролиз хлорида олова (II)? Проверить свое заключение опытом. Написать уравнения всех реакций. Указать тип гидролиза и pH среды. Объяснить влияние добавления воды и кислоты на смещение равновесия гидролиза этой соли.

*Гидролиз нитрата свинца (II).* Поместить в пробирку несколько кристалликов нитрата свинца (II) и 3–4 капли дистиллированной воды. Разместить содержимое пробирки стеклянной палочкой до полного растворения соли. Определить pH полученного раствора с помощью универсального индикатора. Какова среда этого раствора? Нагреть раствор в пламени спиртовки, добавить 2–3 капли карбоната натрия, снова нагреть. Наблюдать выпадение осадка основной соли свинца  $(PbOH)_2CO_3$ , состав которой можно также выразить формулой  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ . В какой кислоте растворяется этот осадок? Проверить свое заключение на опыте.

Написать уравнение гидролиза нитрата свинца (II) по первой ступени. Как влияет добавление карбоната натрия на этот процесс? Происходит ли здесь взаимное усиление или взаимное ослабление гидролиза  $Pb(NO_3)_2$  и  $Na_2CO_3$ ? Написать уравнение совместного гидролиза нитрата свинца (II) и карбоната натрия.

**Опыт 11. Окислительно-восстановительные свойства соединений свинца и олова.** *Восстановление перманганата калия хлоридом олова (II).* В пробирку с раствором перманганата калия добавить для создания кислой среды разбавленную соляную кислоту, а затем раствор хлорида олова (II). Что наблюдается? Описать опыт и написать уравнение реакции, определив стехиометрические коэффициенты методом полуреакций.

*Окисление иодида калия оксидом свинца (IV).* В пробирку внести один микрошпатель оксида свинца (IV), 3–5 капель 2 н. серной кислоты и 5–6 капель йодида калия. Нагреть пробирку на спиртовке. Отметить изменение цвета раствора. Перенести стеклянной палочкой каплю этого раствора в пробирку с 8–10 каплями раствора крахмала. Отметить появление синей окраски раствора. На образование какого вещества указывает появление этой окраски раствора крахмала?

Описать опыт и написать уравнение реакции, определив стехиометрические коэффициенты методом полуреакций. Используя стандартные значения окислительно-восстановительных потенциалов, показать возможность протекания реакции.

*Окисление сульфата марганца (II) оксидом свинца (IV).* В пробирку поместить оксид свинца (IV) на кончике микрошпателя, добавить 6–8 капель 2 н. азотной кислоты и одну каплю раствора сульфата марганца (II). Содержимое пробирки прокипятить, дать раствору отстояться. Отметить окраску полученного раствора.

Написать уравнение реакции, учитывая, что образовалась марганцевая кислота и соль свинца (II). По результатам опыта сравнить окислительные свойства оксида свинца (IV) и  $MnO_4^-$  ионов

### Лабораторная работа “Химия s-элементов”

**Цель работы:** изучение свойств важнейших соединений щелочных металлов и s-элементов второй группы.

**Оборудование и реактивы:** универсальная индикаторная бумага, стеклянная трубка, пробирки, фарфоровые тигли, микрошпатель кусочки мрамора или мела, гранулы цинка, кусочки магниевой ленты, концентрированная соляная кислота, растворы хлоридов или нитратов лития, натрия, калия, бериллия, магния, кальция, стронция и бария, карбоната натрия, гидрокарбоната натрия, сульфата натрия, оксалата аммония, хромата калия, 2М соляная кислота, 1М раствор серной кислоты, 2М растворы азотной кислоты, хлорида аммония; этиловый спирт, фенолфталеин.

**Ход работы.** К s-элементам, в атомах которых валентные электроны находятся на s-подуровнях, относятся два неметалла (H, He), элементы главной подгруппы первой группы (щелочные металлы) и элементы главной подгруппы второй группы периодической системы Д.И. Менделеева. В данной работе изучаются свойства наиболее распространенных s-элементов – металлов и их соединений.

Щелочные металлы чрезвычайно активны в химических реакциях, поэтому опыты с их применением опасны и в учебных лабораториях не проводятся. Среди соединений щелочных металлов наибольшее практическое значение имеют KCl, KOH, NaCl, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>. Эти вещества использовались во многих предыдущих работах, однако некоторые опыты полезно повторить.

Среди s-элементов второй группы особое положение занимает бериллий, гидроксид которого нерастворим и является амфотерным соединением, а растворимые соли гидролизуются по катиону. По-своему интересен магний: этот металл не взаимодействует с водой при обычных условиях, так как образующийся на его поверхности слой гидроксида нерастворим и обладает защитными свойствами. Но при нагревании Mg(OH)<sub>2</sub> растворяется, поэтому реакция магния с горячей водой идет без кинетических затруднений. Гидроксид магния, как и гидроксид бериллия, – слабое основание, но, в отличие от Be(OH)<sub>2</sub>, он не амфотерен.

Кальций, стронций, барий – активные щелочно-земельные металлы. Они взаимодействуют с водой, образуя при этом гидроксиды растворимы в воде и являются щелочами. Но многие соли щелочноземельных металлов, в отличие от солей щелочных металлов, нерастворимы в воде. Опыты по изучению растворимости карбонатов, сульфатов и хроматов кальция, стронция и бария имеют практическое значение.

Соединения щелочных и щелочно-земельных металлов окрашивают пламя горящего спирта в различные цвета, что используется в фотометрических методах анализа. Этот опыт проводится последним для всей студенческой группы преподавателем.

**Опыт 1. Гидролиз карбонатов и гидрокарбонатов щелочных металлов.** С помощью универсальной индикаторной бумаги определить среду и водородный показатель растворов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

В отчете привести значения pH, написать уравнения гидролиза и ответить на следующие вопросы: а) почему водородный показатель растворов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> выше семи и практически одинаков? б) почему среда раствора гидрокарбоната близка к нейтральной?

**Опыт 2. Гидроксид бериллия и его свойства.** Поместить в пробирку 5–6 капель раствора соли бериллия и добавить (по каплям) раствор щелочи до образования осадка гидроксида бериллия. Осадок разделить на две части; на одну часть осадка подействовать соляной кислотой, на другую – избытком щелочи.

В отчете описать опыт и привести уравнения реакций получения Be(OH)<sub>2</sub> и его взаимодействия с кислотой и щелочью. Сделать вывод о свойствах гидроксида бериллия. Написать схемы его диссоциации по основному и кислотному типу. Привести название комплексного соединения, образующегося при взаимодействии Be(OH)<sub>2</sub> с избытком щелочи. Объяснить, почему бериллий образует комплексные соединения и почему его координационное число равно четырем.

**Опыт 3. Гидролиз солей бериллия.** С помощью универсальной индикаторной бумаги определить водородный показатель раствора хлорида (или нитрата) бериллия. В отчете привести значение pH и написать уравнение гидролиза в молекулярном и ионном виде.

**Опыт 4. Взаимодействие магния с водой.** Взять кусочек магниевой ленты и очистить её поверхность от оксида наждачной бумагой. В пробирку внести 6–7 капель дистиллированной воды и опустить в неё очищенный магний. Отметить отсутствие реакции при комнатной температуре. Нагреть пробирку на спиртовке. Что наблюдается? Прибавить к полученному раствору одну каплю фенолфталеина. Образование, каких ионов в растворе приводит к появлению окраски фенолфталеина? В отчете описать опыт, ответить на вопросы и написать уравнение взаимодействия магния с водой при нагревании.

**Опыт 5. Взаимодействие магния с кислотами.** В четыре пробирки опустить по кусочку магниевой стружки. В одну пробирку внести 5–6 капель 2 М соляной кислоты, в другую такое

же количество капель 1М серной кислоты, в третью концентрированной серной кислоты, в четвертую – 2М азотной кислоты (опыты с концентрированной серной и азотной кислотами проводятся в вытяжном шкафу!). По окраске и запаху определить выделяющиеся из пробирок газы. В отчете описать опыт и написать уравнения реакций.

**Опыт 6. Получение оксида магния и взаимодействие его с водой.** Взять щипцами кусочек магниевой стружки и поджечь его в пламени горелки. Как только магний загорится, вынуть его из пламени и держать над тиглем. Образовавшийся оксид магния сбросить в тигель, прибавить туда же несколько капель дистиллированной воды, размешать всё стеклянной палочкой и перелить содержимое тигля в пробирку. Почему жидкость мутная? Доказать образование в растворе  $Mg(OH)_2$ , добавив одну каплю фенолфталеина.

В отчете описать опыт. Написать уравнения реакций образования  $MgO$  и его превращения в  $Mg(OH)_2$ . Объяснить, почему при обработке оксида магния водой получается мутный раствор.

**Опыт 7. Получение гидроксида магния и взаимодействие его с кислотой и солями аммония.** В двух пробирках получить гидроксид магния действием раствора щелочи на раствор соли магния. В одну пробирку прибавить по каплям 2 М соляную кислоту до полного растворения осадка. В другую пробирку внести по каплям 2 М раствор хлорида аммония также до полного растворения осадка.

В отчете описать опыт. Написать уравнения реакций получения  $Mg(OH)_2$  и его взаимодействия с  $HCl$  и  $NH_4Cl$ . Объяснить, почему гидроксид магния взаимодействует с кислотой и с хлоридом аммония.

**Опыт 8. Получение оксида и гидроксида кальция.** Кусочек мрамора поместить в сухой фарфоровый тигель и поставить прокаливаться в горячую муфельную печь при температуре  $900-950^{\circ}C$ . Примерно через 20–25 минут щипцами перенести тигель в эксикатор. После охлаждения вынуть тигель из эксикатора и добавить в него 8–10 капель воды. Размешать образовавшийся гидроксид кальция и дать осадку отстояться. Несколько капель полученного раствора перенести пипеткой в пробирку и добавить одну каплю фенолфталеина. Наблюдать изменение окраски индикатора.

*Сульфаты кальция, стронция, бария.* Получить в трех пробирках осадки сульфатов кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей с раствором сульфата натрия. Подействовать на полученные сульфаты 2М соляной кислотой. Наблюдается ли при этом протекание реакций? В отчете написать уравнения реакций

Описать опыт и написать уравнения реакций разложения карбоната кальция при нагревании и взаимодействия оксида кальция с водой. Как называется вторая реакция в технике? Какое техническое название имеет гидроксид кальция? Как называется раствор гидроксида кальция в воде?

**Опыт 9. Карбонат и гидрокарбонат кальция.** *Получение  $CaCO_3$  и  $Ca(HCO_3)_2$ .* Наполнить пробирку на половину её высоты известковой водой и пропустить через нее углекислый газ из аппарата Киппа. Отметить появление взвеси карбоната кальция. Продолжать пропускать диоксид углерода до исчезновения взвеси вследствие образования растворимого гидрокарбоната кальция. Как называется вода, содержащая растворенные гидрокарбонаты кальция и магния? Раствор сохранить для следующего опыта. В отчете описать наблюдаемые явления и написать уравнения реакций: а) образования карбоната кальция при взаимодействии углекислого газа с известковой водой; б) растворения карбоната кальция под действием диоксида углерода и воды с образованием гидрокарбоната. Указать практическое значение данного опыта.

*Устранение временной жесткости воды.* Разделить полученный в опыте раствор гидрокарбоната кальция на две части, перелив половину его в другую пробирку. В одну пробирку добавить 1–2 капли раствора щелочи, наблюдать образование осадка  $CaCO_3$ . Другую пробирку прокипятить на горелке. Наблюдать образование такого же осадка.

В отчете описать опыт и привести уравнения реакций разрушения гидрокарбоната кальция при кипячении и при взаимодействии со щелочью. Указать практическое значение данного опыта.

**Опыт 10. Свойства нерастворимых солей.** *Карбонаты кальция, стронция, бария.* Получить в трех пробирках осадки карбонатов кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей с раствором соды. Подействовать на полученные карбонаты раствором 2 М соляной кислоты, добавляя её по каплям. В отчете написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, объяснить их протекание. Указать практическое значение данного опыта.

*Сульфаты кальция, стронция, бария.* Получить в трех пробирках осадки сульфатов кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей с раствором сульфата натрия. Подействовать на полученные сульфаты 2 М соляной кислотой. Наблюдается ли при этом протекание реакций? В отчете написать уравнения реакций образования сульфатов и объяснить, почему они не взаимодействуют с соляной кислотой. Указать практическое значение данного опыта.

*Оксалаты кальция, стронция, бария.* Получить в трех пробирках осадки оксалатов кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей с раствором оксалата аммония. Испытать действие соляной кислоты на осадки оксалатов. В отчете написать уравнения реакций образования оксалатов и их растворения в соляной кислоте.

*Хроматы кальция, стронция, бария.* Получить в трех пробирках осадки хроматов кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей с раствором хромата калия. Отметить их цвет. Испытать действие раствора уксусной кислоты на осадки хроматов. Какой из них не растворяется в уксусной кислоте? Хромат, не растворяющийся в уксусной кислоте, получить повторно и подействовать на него соляной кислотой. В отчете написать уравнения реакций а) образования хроматов кальция, стронция и бария; б) их взаимодействия с уксусной кислотой; в) взаимодействие хромата бария с соляной кислотой. Указать практическое значение данного опыта.

**Опыт 11. Окрашивание пламени солями щелочных и щелочноземельных металлов.** Опыт проводится в вытяжном шкафу. В шесть фарфоровых тиглей поместить по половине микрошпателя соединений лития, натрия, калия, кальция, стронция, бария. Залить соли до половины объема тиглей этиловым спиртом, перемешать с целью некоторого растворения соединений в спирте и поджечь. Наблюдать окрашивание пламени, которое особенно заметно в конце горения. В отчете описать опыт и указать его практическое значение.

### **Лабораторная работа** **“Хром и его соединения”**

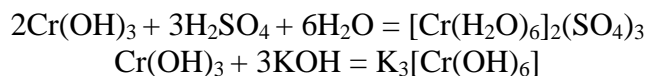
**Цель работы:** получение и изучение свойств хрома и его наиболее распространённых соединений.

**Оборудование и реактивы:** универсальная индикаторная бумага, стеклянная трубка, фарфоровая чашка, пробирки, микрошпатель; концентрированная соляная кислота, концентрированный раствор азотной кислоты; металлический хром, кристаллический дихромат аммония; растворы карбоната калия, хромата и дихромата калия, разбавленного гидроксида натрия, хлорида бария, бромной воды,  $\text{CrCl}_3$ , серной кислоты, иодида калия, сульфита натрия, сульфата железа (II).

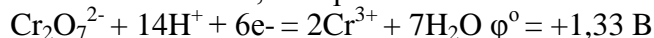
**Ход работы.** Хром – это металл средней активности ( $\varphi^0 = -0,74 \text{ В}$ ). Он взаимодействует с кислотами-неокислителями, но пассивируется в концентрированных кислотах-окислителях: азотной, серной, хлорной и хлорноватой. Характерными степенями окисления хрома в соединениях являются +2, +3 и +6, но наиболее всего распространены и устойчивы соединения хрома (+3).

Оксид и гидроксид хрома (II) проявляют основные свойства и являются сильными восстановителями. Соединения хрома (III) – самые устойчивые и многочисленные. Оксид и гидроксид хрома (III) амфотерные. С кислотами и растворами щелочей оксид хрома (III) практически не взаимодействует, но при спекании с карбонатом калия и щелочами образует хромиты.

Свежеприготовленный гидроксид хрома (III) легко растворяется и в растворах кислот, и в растворах щелочей с образованием аквакомплексных и гидроксокомплексных солей, например:



В степени окисления +6 хром образует соединения, свойственные неметаллам: это хромовый ангидрид  $\text{CrO}_3$ , хромовая  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и двуххромовая  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  кислота и соли этих кислот. Они известны своими окислительными свойствами, которые особенно заметны в кислой среде:



**Опыт 1. Взаимодействие хрома с кислотами.** В две пробирки поместить по 6–8 капель концентрированной соляной кислоты и концентрированного раствора азотной кислоты, в каждую опустить по кусочку металлического хрома. Наблюдать выделение в первой пробирке газа и появление синей окраски, характерной для иона  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Наблюдается ли взаимодействие хрома с азотной кислотой? Вылить азотную кислоту из пробирки, промыть металл водой и добавить соляную кислоту или серную разбавленную кислоту. Наблюдается ли реакция в этом случае?

Описать опыт. Написать уравнение реакции хрома с соляной кислотой. Объяснить, какое действие оказывает азотная кислота на хром.

**Опыт 2. Соединения хрома (III). Получение и свойства оксида хрома (III).** В фарфоровую чашку поместить горькой кристаллический дихромат аммония. Зажженной спичкой прикоснуться к его поверхности. Что наблюдается в ходе реакции? Описать ход реакции. Написать схему реакции, учитывая, что продуктами разложения является оксид хрома (III), свободный азот и вода. Уравнять реакцию методом электронного баланса. Каков тип этой реакции? Какое природное явление в уменьшенном масштабе она напоминает? Какой цвет имеет полученный оксид? Проверить действие на оксид кислоты и щелочи.

Небольшую часть полученного оксида хрома (III) поместить в фарфоровый тигель, добавить равный объем карбоната калия и сплавить смесь. Охладить продукт сплавления, растворить его в воде. Отметить цвет раствора. Написать уравнение взаимодействия оксида хрома (III) с карбонатом калия с образованием хромита калия. Отметить инертность  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в растворах кислот и щелочей. Сделать вывод о свойствах оксида.

*Получение и свойства гидроксида хрома (III).* Получить в пробирке гидроксид хрома (III), добавляя к раствору его соли раствор разбавленного гидроксида натрия (осторожно, по каплям). Половину полученного осадка перенести в другую пробирку. На оставшийся в первой пробирке осадок подействовать соляной кислотой, на содержимое второй пробирки – тем же раствором  $\text{NaOH}$ . Отметить цвет образовавшихся растворов. В отчете написать уравнения реакций получения гидроксида хрома (III), его взаимодействия с соляной кислотой и щелочью, учитывая, что и в том, и в другом случае образуются комплексные соли: хлорид гексааквахрома (III) и гексагидроксохромат (III) натрия. Сделать вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида хрома (III).

*Гидролиз солей хрома (III).* Одну каплю раствора соли хрома (III) поместить на кусочек универсальной индикаторной бумаги. Определить pH раствора. Написать уравнение гидролиза в молекулярной и ионной форме. Объяснить, влияние нагревания раствора на смещение равновесия гидролиза.

*Восстановительные свойства солей хрома (III).* В пробирке получить гексагидроксохромат (III) калия (см. опыт 2). К раствору прилить 2–3 капли бромной воды, пробирку слегка подогреть. Наблюдать изменение окраски раствора.

В отчете написать уравнение окисления  $\text{CrCl}_3$  в щелочной среде бромной водой, учитывая, что появление желтой окраски свидетельствует об образовании хромата. Уравнять реакцию методом полуреакций.

**Опыт 3. Соединения хрома (VI). Получение малорастворимых хроматов.** В двух пробирках к 5 каплям растворов хромата и дихромата калия добавить по 2–3 капли раствора хлорида бария. Отметить различия в окраске полученных осадков. Наблюдать за изменениями, происходящими в пробирке с дихроматом.

В отчете написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, учитывая, что при взаимодействии хлорида бария с хроматами и дихроматами щелочных металлов образуется одно и

то же вещество – хромат бария. Объяснить явление с учётом процессов, происходящих в растворе с дихроматом калия.

*Смещение равновесия между хроматами и дихроматами.* В пробирку поместить 2–3 капли раствора хромата калия, прибавить несколько капель раствора серной кислоты. Отметить изменение цвета раствора. Сюда же добавить несколько капель раствора щелочи. Раствор приобретает первоначальную окраску. Опыт повторить два–три раза. Описать опыт. Написать уравнения взаимных переходов хроматов в дихроматы. Сформулировать вывод о влиянии среды на существование растворимых хроматов и дихроматов.

*Окислительные свойства соединений хрома (VI).* В три пробирки внести по 4–5 капель раствора дихромата калия, добавить 3–4 капли серной кислоты. В первую пробирку прилить несколько капель раствора йодида калия, во вторую добавить один микрошпатель сульфита натрия и пробирку слегка подогреть, в третью пробирку внести один микрошпатель сульфата железа (II). Наблюдать изменение окраски растворов. Описать опыт. Написать уравнения реакций, коэффициенты перед веществами найти методом полуреакций.

### **Лабораторная работа** **“Марганец и его соединения”**

**Цель работы:** получение и исследование свойств марганца и его наиболее распространенных соединений.

**Оборудование и реактивы:** универсальная индикаторная бумага, стеклянная трубка, пробирки, микрошпатель, соляная кислота, кристаллический оксалат марганца,  $MnO_2$ , гранулы гидроксида калия и нитрата калия, 0,5М растворы перманганата калия, сульфата марганца (II), сульфита натрия; растворы разбавленной и концентрированной серной кислоты, растворы разбавленной и концентрированной азотной кислоты; концентрированный раствор КОН (или NaOH), хлорная вода (или бромная).

**Ход работы.** Изучение химических свойств марганца и его соединений имеет большое познавательное значение вследствие их разнообразия и широкого применения.

Марганец – металл со средними восстановительными свойствами: в ряду напряжений он находится между алюминием и цинком, его электродный потенциал отрицателен ( $\varphi^0 = -1,18$  В). Марганец активно взаимодействует с кислотами, но не взаимодействует со щелочами. В периодической системе марганец расположен в седьмой группе. В его атоме имеется семь валентных электронов в состоянии  $3d^5 4s^2$ . В соединениях марганец проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6 и +7. Максимальная степень окисления соответствует его положению в периодической системе и числу валентных электронов в его атоме. Самая устойчивая степень окисления марганца +4, которую он проявляет в природном соединении – минерале пиролюзите  $MnO_2$ . У однотипных соединений марганца при увеличении его степени окисления наблюдается закономерное изменение основно-кислотных и окислительно-восстановительных свойств. Так, в ряду оксидов основные свойства уменьшаются, а кислотные увеличиваются:

$MnO$	$Mn_2O_3$	$MnO_2$	$MnO_3$	$Mn_2O_7$
основной	основной	амфотерный	кислотный	кислотный

Также изменяются основно-кислотные свойства гидроксидов:  $Mn(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_3$ ,  $Mn(OH)_4$  или  $H_2MnO_3$ ,  $H_2MnO_4$ ,  $HMnO_4$ .

Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца зависят от степени его окисления: металлический марганец – восстановитель, соединения марганца (+7) – окислители, а соединения в промежуточных степенях окисления обладают окислительно-восстановительной двойственностью. В химической практике в качестве окислителя часто используется перманганат калия  $KMnO_4$ . Его окислительные свойства и продукты восстановления зависят от среды раствора, что видно из уравнений полуреакций и их потенциалов:

**Опыт 1. Получение марганца и его взаимодействие с кислотами.** *Получение порошкообразного марганца.* В сухую пробирку поместить кристаллический оксалат марганца и нагреть в пламени горелки до разложения соли с образованием мелкодисперсного металла. Высыпать из

пробирки с большой высоты на металлическую поверхность мелкодисперсный металл, наблюдать вспышки.

Описать опыт, написать уравнение реакции разложения оксалата. Как называется явление самовоспламенения металлов в тонкодисперсном состоянии?

*Взаимодействие марганца с кислотами.* В пять пробирок налить по несколько капель кислот: соляной, серной разбавленной, серной концентрированной, азотной разбавленной, азотной концентрированной. Во все пробирки внести порошкообразный марганец, полученного в предыдущем опыте. Описать ход реакций, написать их уравнения.

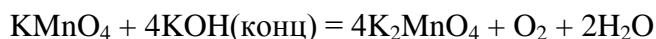
**Опыт 2. Получение и исследование свойств гидроксида марганца (II).** В три пробирки внести по 2–3 капли раствора сульфата марганца (II) и в каждую добавить по 2–3 капли раствора щелочи; наблюдать образование осадка  $Mn(OH)_2$ , отметить цвет осадка. В первую пробирку добавить 5–6 капель серной кислоты. Что происходит с осадком? Содержимое второй пробирки перемешать стеклянной палочкой – осадок изменяет окраску. В третью пробирку прилить 5–6 капель бромной воды – окраска осадка также изменяется.

Описать опыт. Написать уравнения реакций: а) получения гидроксида марганца (II); б) взаимодействия  $Mn(OH)_2$  с серной кислотой; в) окисления его кислородом воздуха (при перемешивании) с образованием гидроксида марганца (IV); г) его окисления бромной водой с образованием  $MnO_2$ . Сделать вывод об основно-кислотных и окислительно-восстановительных свойствах гидроксида марганца (II).

**Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства  $MnO_2$ .** *Окислительные свойства оксида марганца (IV).* В сухую пробирку внести микрошпатель оксида марганца (IV) и прилить 3–4 капли концентрированной соляной кислоты. Наблюдать выделение хлора. Если хлор не выделяется, пробирку подогреть. Опыт проводить под тягой! Написать уравнение реакции. Какова роль  $MnO_2$  в этой реакции?

*Восстановительные свойства  $MnO_2$ .* В тигель поместить несколько гранул гидроксида калия и один микрошпатель нитрата калия. Смесь расплавить в пламени спиртовки и внести на кончике микрошпателя несколько кристалликов диоксида марганца. Отметить цвет полученного расплава. В отчете написать уравнение реакции окисления  $MnO_2$  до  $K_2MnO_4$  (манганат калия), подобрать коэффициенты методом полуреакций.

**Опыт 4. Получение и свойства манганата калия.** *Получение манганата калия.* В пробирку внести 5–6 капель концентрированного раствора КОН (или NaOH). Добавить 3–4 капли раствора перманганата калия и нагреть смесь на спиртовке до изменения цвета раствора на изумрудно-зеленый.

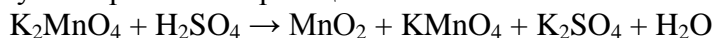


Раствор манганата разлить в три пробирки и использовать в следующих опытах. В отчете написать уравнение реакции и указать, к какому типу она относится.

*Взаимодействие манганата калия с хлором(бромом).* К раствору манганата калия в первой пробирке прилить 4–5 капель хлорной воды (или бромной) – наблюдается изменение окраски раствора. Указать, как изменяется окраска раствора. Написать уравнение реакции. Определить роли  $K_2MnO_4$  и хлора (брома) в этой реакции. Коэффициенты найти методом полуреакций.

*Взаимодействие  $K_2MnO_4$  с сульфитом натрия.* Во вторую пробирку с раствором манганата калия добавить микрошпатель кристаллического сульфита натрия. Наблюдать обесцвечивание раствора и появление коричневого осадка  $MnO_2$ . Качественной реакцией на сульфат-ион  $SO_4^{2-}$  доказать его образование в ходе реакции. Написать уравнение взаимодействия манганата калия с сульфитом натрия и определить роли  $K_2MnO_4$  и  $Na_2SO_3$  в этой реакции.

*Диспропорционирование манганата калия в нейтральной среде.* Манганат калия устойчив в сильнощелочной среде. При нейтрализации щелочи кислотой он разлагается. В пробирку с полученным щелочным раствором манганата калия (третья пробирка) прибавлять по каплям разбавленную серную кислоту. При этом наблюдается изменение окраски раствора и выпадение осадка, что свидетельствует о протекании реакции:



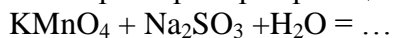
Определить тип реакции, уравнять ее методом полуреакций. Сделать общий вывод об окислительно-восстановительных свойствах манганатов.

**Опыт 5. Влияние среды на свойства перманганата калия.** В трех пробирках провести параллельно три реакции между перманганатом калия и сульфитом натрия.

В первой пробирке реакция проводится в кислой среде:



Во второй пробирке реакция проводится в нейтральной среде:



В третьей пробирке – в щелочной среде:



Описать изменения в каждой из пробирок при протекании реакций. Закончить уравнения всех трех реакций, имея в виду, что в кислой среде перманганат-ионы восстанавливаются до ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , в нейтральной среде – до оксида марганца (IV), а в щелочной среде – до манганат-ионов. Сделать вывод о том, как изменяются окислительные свойства перманганата калия при переходе от кислой среды к нейтральной и щелочной.

### **Лабораторная работа** **“Железо, кобальт, никель”**

**Цель работы:** исследование свойств металлов семейства железа; получение и исследование свойств соединений железа, кобальта и никеля.

**Оборудование и реактивы:** кусочки железной стружки, кобальтовой стружки и никелевой стружки, концентрированная серная кислота; 2 М соляная кислота, 2 М растворы серной и азотной кислот, нитрата или хлорида кобальта (II), нитрата или хлорида никеля (II); кристаллическая двойная соль – соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или её раствор, кристаллический сульфат железа (II), растворы хлорида бария, сульфида натрия, дихромата калия, сульфата железа (II), хлорида железа (III), желтой кровяной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , красной кровяной соли  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 25%-й раствор аммиака, брома, гранулы гидроксида калия, универсальная индикаторная бумага, стеклянная трубка, пробирки, микрошпатель.

**Ход работы.** Железо, кобальт и никель – d-элементы (металлы) восьмой группы периодической системы. Они близки по физическим и химическим свойствам, поэтому их изучают совместно как «семейство железа».

В электрохимическом ряду напряжений эти металлы расположены в средней части, до водорода. Они взаимодействуют с соляной и разбавленной серной кислотой с выделением водорода и окислением до двухвалентного состояния. В концентрированных серной и азотной кислотах металлы пассивируются, что позволяет концентрированную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  перевозить в железных цистернах. С разбавленной азотной кислотой железо и кобальт взаимодействуют с образованием  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ , а никель – с образованием  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Никель устойчив к действию щелочных растворов и расплавов; железо и кобальт взаимодействуют с концентрированными (>50 %) растворами щелочей при нагревании, что свидетельствует об их слабой амфотерности.

Для всех трех элементов в соединениях характерна степень окисления +2, однако соединения двухвалентного железа, как гидроксид, так и соли, окисляются до трехвалентного состояния кислородом воздуха. Соединения кобальта (II) и никеля (II) устойчивее подобных соединений железа; например, соединения никеля (II) окисляются до никеля (III) действием более сильных, чем кислород, окислителей:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaClO}$  и т.п. Из этого следует, что соединения кобальта (III) и никеля (III) обладают окислительными свойствами. Действительно, эти свойства наблюдаются при взаимодействии  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  и  $\text{Co}(\text{OH})_3$  с соляной кислотой: вместо обменных идут окислительно-восстановительные реакции с выделением хлора и образованием  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$ .

Окислительные свойства соединений железа (III) выражены слабее: они не выделяют хлор из соляной кислоты, но с йодоводородной кислотой HI и её солями (йодидами) окислительно-восстановительные реакции с образованием йода возможны. Окислительные свойства солей железа (III) также можно наблюдать при их взаимодействии с сульфидами щелочных металлов и



аммония: в этих реакциях железо (III) восстанавливается сульфид-ионами до двухвалентного состояния и наблюдается образование FeS и серы.

Для железа, кобальта и никеля характерно существование большого числа комплексных соединений. Особенно интересно наблюдать образование окрашенных амминокомплексных соединений кобальта и никеля и цианокомплексных соединений железа: берлинской лазури и турнбулевой сини. Современными исследованиями установлено, что их состав одинаков, а разная окраска обусловлена различным строением этих веществ.

Железо отличается от кобальта и никеля существованием ферратов – соединений в степени окисления +6. Их получают в щелочных средах действием сильных окислителей ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NaClO}$  и т.п.) на гидроксид железа (III). Все ферраты – сильные окислители.

**Опыт 1. Взаимодействие металлов с кислотами.** *Взаимодействие железа с кислотами.* В три пробирки внести по 5 капель 2 М соляной кислоты, 2 М растворов серной и азотной кислот. В четвертую пробирку внести 4 капли концентрированной серной кислоты. В каждую пробирку поместить по одному кусочку железной стружки. Пробирку с концентрированной серной кислотой осторожно нагреть. Наблюдать происходящие реакции.

В каждую пробирку добавить по одной капле раствора роданида калия, который является качественным реактивом на ионы железа (+3). Убедится в том, что в соляной и разбавленной серной кислоте образуются ионы железа (+2), а в азотной и концентрированной серной кислоте (при нагревании) – ионы железа (+3). В отчете описать опыт, написать уравнения реакций и сформулировать общий вывод о взаимодействии железа с кислотами.

*Взаимодействие кобальта и никеля с кислотами.* Поместить в три пробирки по маленькому кусочку кобальтовой стружки и в каждую добавить по 10 капель 2 М соляной кислоты, 2 М растворов серной и азотной кислот. Пробирки слегка нагреть и наблюдать выделение газообразных продуктов. Обратит внимание на окраску образующихся растворов солей. В отчете описать опыт, написать уравнения реакций и сформулировать общий вывод о взаимодействии кобальта с кислотами. Провести точно такие же опыты, используя никелевую стружку. Отметить окраску образующихся растворов солей. В отчете описать опыт, написать уравнения реакций и сформулировать общий вывод о взаимодействии никеля с кислотами.

**Опыт 2. Получение и исследование свойств гидроксидов железа (II), кобальта (II) и никеля (II).** *Гидроксид железа (II).* Растворы солей железа (II) никогда не готовят заранее, так как они легко окисляются кислородом воздуха. Поэтому в опытах используется наиболее устойчивая кристаллическая двойная соль – соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или её раствор, который готовится непосредственно перед опытом (в пробирку насыпают один микрошпатель соли Мора и растворяют в 6–8 каплях воды). В уравнениях реакций вместо формулы соли Мора можно пользоваться формулой сульфата железа (II).

В пробирку с 6 каплями раствора соли Мора добавить по каплям 2 н. раствор щелочи до выпадения осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Обратит внимание на цвет полученного гидроксида. Перемешать полученный осадок стеклянной палочкой, наблюдать постепенный переход окраски в бурый цвет вследствие окисления гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III), формулу которого следует записывать в виде  $\text{FeO}(\text{OH})$ , т.к. катион железа (+3) обладает сильным поляризующим действием, следствием которого является протекание в момент образования  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  реакции:  $\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{FeO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$ . В отчете написать уравнения реакций: а) образования гидроксида железа (II); б) его окисления в гидроксид железа (III) под действием кислорода воздуха и воды; в) превращения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в гидроксид оксожелеза (III).

*Гидроксид кобальта (II).* В две пробирки внести по 6 капель раствора соли кобальта (II) и добавить по каплям раствор щелочи. Реакция протекает ступенчато. Сначала появляется синий осадок основной соли  $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ , который затем становится розовым, что указывает на образование гидроксида кобальта (II). Осадок в одной пробирке размешать стеклянной палочкой и оставить на воздухе, а в другую прибавить 2–3 капли 3 %-го раствора пероксида водорода. В какой из пробирок наблюдается окисление гидроксида кобальта (II)? В отчете описать опыт и написать уравнения реакций. Пробирку с гидроксидом кобальта (III) сохранить для опыта 3.

*Гидроксид никеля (II).* В три пробирки поместить по 6 капель раствора соли никеля (II) и добавить по каплям раствор щелочи до выпадения осадка  $\text{Ni(OH)}_2$ . Отметить цвет осадка. В первой пробирке осадок перемешать стеклянной палочкой и оставить на воздухе, во вторую добавить 2–3 капли 3 % раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а в третью – 1 каплю бромной воды. В каком случае происходит окисление  $\text{Ni(OH)}_2$ ? В отчете описать опыт и написать уравнения реакций. Пробирку с гидроксидом никеля (III) сохранить для опыта 3. Сделать общий вывод об изменении восстановительных свойств соединений в ряду  $\text{Fe(OH)}_2 - \text{Co(OH)}_2 - \text{Ni(OH)}_2$ .

**Опыт 3. Окислительные свойства  $\text{Co(OH)}_3$  и  $\text{Ni(OH)}_3$ .** Слить жидкость с осадков гидроксидов кобальта (III) и никеля (III), полученных во втором опыте, и подействовать на них концентрированной соляной кислотой (опыт проводить в вытяжном шкафу!). Пробирки подогреть на спиртовке, прикрыв их фильтровальной бумагой, смоченной раствором иодида калия. Наблюдать образование иода на бумаге.

В отчете описать опыт и написать уравнения реакций: а) взаимодействия гидроксидов кобальта (III) и никеля (III) с соляной кислотой; б) образования йода на фильтровальной бумаге. Сделать вывод об изменении окислительных свойств соединений в ряду  $\text{Fe(OH)}_3 - \text{Co(OH)}_3 - \text{Ni(OH)}_3$ .

**Опыт 4. Окислительно-восстановительные свойства соединений железа (II) и железа (III).** *Восстановительные свойства ионов  $\text{Fe}^{2+}$ .* В пробирку поместить 6 капель раствора дихромата калия, подкислить разбавленной серной кислотой (5–6 капель), затем добавить один микрошпатель кристаллического сульфата железа (II). Наблюдать изменение окраски раствора. В отчете написать уравнение реакции, уравнивать её методом полуреакций. Используя значения окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций, определить, возможно ли окисление солей  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  дихроматом калия. Сделать вывод о восстановительных свойствах ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в сравнении с ионами  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ .

*Окислительные свойства ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .* Используя значения окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций, определить, какой галоген можно получить в молекулярном виде по реакции:  $2\text{FeCl}_3 + 2\text{NaI} = \text{I}_2 + 2\text{FeCl}_2 + 2\text{NaCl}$ . Провести реакцию получения этого галогена и подтвердить его образование качественной реакцией. В отчете описать опыт и сделать вывод об окислительных свойствах соединений железа (III).

**Опыт 5. Гидролиз солей железа.** *Гидролиз  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{FeCl}_3$ .* Приготовить или взять из штатива готовые растворы сульфата железа (II) и хлорида железа (III). С помощью универсального индикатора определить pH растворов.

Пробирку с раствором  $\text{FeCl}_3$  подогреть на спиртовке, сравнить значения водородного показателя нагретого и холодного раствора.

Описать опыт, написать уравнения гидролиза обеих солей. Какая из них ( $\text{FeSO}_4$  или  $\text{FeCl}_3$ ) и почему в большей степени подвергается гидролизу? Ответ мотивировать, используя представления о поляризующих свойствах катионов. Написать уравнения гидролиза хлорида железа (III) при нагревании. Чем объясняется различие в значениях pH холодного и нагретого раствора этой соли?

*Совместный гидролиз  $\text{FeCl}_3$  и карбоната натрия.* К 3–4 каплям раствора хлорида железа (III) прибавить по каплям раствор карбоната натрия. Наблюдать выпадение бурого осадка гидроксида железа (III) и выделение газа. Какой газ выделяется? В отчете объяснить, почему в присутствии карбоната натрия гидролиз хлорида железа (III) идет до конца и написать уравнение реакции.

**Опыт 6. Получение и исследование свойств сульфидов железа.** *Сульфид железа (II).* В две пробирки поместить по 5–6 капель свежеприготовленного раствора сульфата железа (II). В одну пробирку добавить две капли сероводородной воды, в другую – две капли раствора сульфида натрия. В какой пробирке выпал осадок сульфида железа (II)? Проверить растворимость осадка в разбавленной серной кислоте.

В отчете описать опыт и объяснить, почему сульфид железа (II) не выпадает при действии  $\text{H}_2\text{S}$ , но образуется при действии  $\text{Na}_2\text{S}$ ? Вывод подтвердить математическими расчетами. Напи-

сать уравнения реакций образования FeS и его взаимодействия с соляной кислотой в ионном и молекулярном виде.

**Опыт 7. Получение и исследование свойств ферратов.** В пробирку поместить пинцетом несколько гранул гидроксида калия, добавить 1–2 капли насыщенного раствора FeCl<sub>3</sub> и две капли иода (опыт проводить в вытяжном шкафу!). После слабого нагревания образуется фиолетовый раствор феррата калия K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, в котором железо находится в степени окисления +6.

Внести в полученный раствор 3–4 капли раствора хлорида бария, наблюдать выпадение красно-фиолетового осадка феррата бария BaFeO<sub>4</sub>.

Оба феррата получены в щелочной среде, в которой они устойчивы. Проверить на опыте устойчивость ферратов в кислой среде. Для этого осторожно слить с осадка BaFeO<sub>4</sub> жидкость и добавить к осадку по каплям разбавленную соляную кислоту. Наблюдать вначале выделение газа и изменение цвета осадка, а затем полное растворение осадка. Описать опыт и написать уравнения реакций: а) окисления хлорида железа (III) бромом в щелочной среде; б) образования малорастворимого феррата бария; в) разложения феррата бария при действии первых капель HCl с образованием Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O (к какому типу относится эта реакция?); г) растворения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в избытке соляной кислоты.

**Опыт 8. Комплексные соединения железа, кобальта и никеля.** *Получение турнбулевой сини и берлинской лазури.* Приготовить в пробирке раствор сульфата железа (II) и добавить одну каплю красной кровяной соли K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Наблюдать образование осадка комплексного соединения, тривиальное название которого «турнбулева синь». Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме, привести номенклатурные названия обоих соединений.

Поместить в пробирку 2–3 капли раствора хлорида железа (III) и добавить одну каплю раствора желтой кровяной соли K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Наблюдать выпадение осадка комплексного соединения, тривиальное название которого «берлинская лазурь». Написать молекулярное и ионное уравнения образования комплексного соединения, привести его номенклатурное название. В отчете отметить, что современные исследования показали идентичность состава турнбулевой сини и берлинской лазури, которые отличаются только строением комплексов.

*Аквакомплекс кобальта (II) и его разрушение.* Написать стеклянной палочкой, смоченной раствором хлорида кобальта (II), какую-либо цифру или слово на фильтровальной бумаге. Подсушить бумагу до почти полного исчезновения надписи, а затем подогреть на пламени горелки, пока надпись не станет видимой. Обратит внимание на последующее обесцвечивание надписи при охлаждении бумаги. Описать и объяснить опыт, имея в виду, что простые ионы Co<sup>2+</sup> имеют синюю окраску, а аквакомплексные [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> – розовую.

*Амминкомплексное соединение кобальта (II).* К 6 каплям хлорида кобальта (II) прибавить по каплям 25%-й раствор аммиака до выпадения осадка гидроксида кобальта (II). Полученный осадок растворить в избытке аммиака. Раствор перемешать стеклянной палочкой, наблюдать изменение окраски раствора вследствие окисления полученного комплексного соединения кобальта (II) в комплексное соединение кобальта (III) кислородом воздуха. Прилить в пробирку раствор сульфида натрия (2–3 капли), наблюдать выпадение осадка (какого вещества?).

В отчете описать опыт и написать уравнения реакций: а) образования амминкомплексного соединения кобальта (II); б) его окисления кислородом воздуха; в) взаимодействия амминкомплекса кобальта (III) с сульфидом натрия. Сделать вывод об устойчивости степеней окисления +2 и +3 для кобальта в некомплексных и комплексных соединениях, имея в виду, что обычные соединения (соли) кобальта (II) кислородом воздуха не окисляются, и только гидроксид кобальта (II) окисляется очень медленно.

*Амминкомплексное соединение никеля (II).* К 6 каплям раствора соли никеля (II) прибавить по каплям 25%-й раствор аммиака до выпадения осадка гидроксида никеля (II) и его дальнейшего растворения вследствие образования комплексного соединения. Отметить, как изменяется при этом цвет раствора. Добавить к полученному раствору 2–3 капли раствора сульфида натрия. Наблюдать выпадение осадка (какого вещества?). В отчете описать опыт и привести уравнения реакций образования амминкомплекса никеля (II) и его взаимодействия с сульфидом натрия.

# ***II Семестр***

***РАЗДЕЛ II АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ***

***РАЗДЕЛ III ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ***

**ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН**  
**лекций по дисциплине “ХИМИЯ”**  
**Раздел II. “Аналитическая химия”**  
**Раздел III. “Органическая химия”**

для студентов специальностей: 1-74 02 03 Защита растений и карантин;  
 1-74 02 04 Плодоовощеводство;  
 1-74 02 05 Агрохимия и почвоведения

**Курс 1 АЭФ**

**Семестр II**

№ модуля	Тема лекции	Кол-во часов
<b><u>МОДУЛЬ №1</u></b> “Аналитическая химия”	Основные понятия и методы качественного химического анализа. ПР. Гравиметрический анализ.	2
	Титриметрический анализ. Классификация методов.	2
<b><u>Модуль №2</u></b> “Углеводороды”	Теоретические основы органической химии Классификация органических соединений. Структурная изомерия и структурные формулы.	2
	Понятие о механизме реакции. Гомолитический и гетеролитический разрыв связей. Электрофильные и нуклеофильные реагенты.	2
	Углеводороды (алканы, циклоалканы, алкены, алкины): Гомологический ряд, их изомерия и номенклатура. Способы получения. Химические свойства.	2
	Углеводороды (диены и полиены, арены): Гомологический ряд, их изомерия и номенклатура. Электронное строение. Способы получения. Химические свойства.	2
<b><u>Модуль №3.</u></b> Блок № 1 “Спирты. Фенолы. Альдегиды и кетоны. Карбоновые кислоты. Липиды”	Спирты и фенолы.	2
	Альдегиды и кетоны.	2
	Карбоновые кислоты: монокарбоновые, дикарбоновые, непредельные кислоты,	2
	Карбоновые кислоты: оксикислоты; альдегидо-и кетокислоты.	2
	Липиды. Жиры. Состав и строение. Классификация жиров. Сложные липиды.	2
<b><u>Модуль №3</u></b> Блок № 2. “Углеводы. Амины. Амиды.”	Углеводы: моносахариды, олигосахариды, полисахариды.	2
	Амины. Амиды.	2
	Аминокислоты. Белки и пептиды.	2
	лекция – конференция	2
	Гетероциклические соединения.	2
	Нуклеиновые кислоты.	2

**ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН**  
**проведения лабораторных учебных занятий по дисциплине “ХИМИЯ”**

**Раздел II. Аналитическая химия**

для студентов специальностей: 1-74 02 03 Защита растений и карантин;

1-74 02 04 Плодоовощеводство;

1-74 02 05 Агрохимия и почвоведения

**Курс 1 АЭФ**

**Семестр II**

№ модуля.	Лабораторные занятия	
	Тема	Кол-во часов
<b><u>МОДУЛЬ №2.</u></b> Блок №1. ”Качественный анализ”	Инструктаж по ТБ и правила работы в химической лаборатории. Знакомство с химической посудой, оборудованием. Качественные реакции катионов I и II аналитических групп. Задача на смесь катионов I аналитической группы	4
	Качественные реакции анионов I, II и III аналитических групп. Задача на смесь анионов.	4
	<b><i>Зачет. задача.</i></b> Аналитические весы и техника взвешивания.	4
<b><u>МОДУЛЬ №2.</u></b> Блок №2. ”Гравиметрический анализ”	Гравиметрический анализ. Определение содержания железа в растворе хлорида железа (III).	4
	Расчеты в гравиметрическом анализе. Решение задач. Метод кислотно-основного титрования. Решение задач.	4
<b><u>МОДУЛЬ №2.</u></b> ”Титриметрический анализ”	Стандартизация раствора H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> по стандартному раствору буры. Определение щёлочи в растворе. (№ гр. 1, 2,3,4)	4
	Метод кислотно-основного титрования. Определение содержания смеси сильных и слабых кислот. Ознакомление с работой химической лаборатории очистных сооружений УКП «Тепловая энергетика»	4
	Метод кислотно-основного титрования. Обратное титрование – определение аммиака в солях аммония.	4
	Метод окислительно-восстановительного титрования. Стандартизация раствора KMnO <sub>4</sub> . Определение железа (II) в растворе соли Мора.	4
	Иодометрия. Крахмал как индикатор иодометрии.	4
	Метод комплексонометрического титрования. Определение общей и карбонатной жесткости воды	4
	Фотометрический анализ. Определение содержания ионов меди (II) в растворе медного купороса.	4
	Выполнение зачетной задачи	4

**ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН**  
**проведения лабораторных учебных занятий по дисциплине “ХИМИЯ”**

**Раздел III. Органическая химия**

для студентов специальностей: 1-74 02 03 Защита растений и карантин;

1-74 02 04 Плодоовощеводство;

1-74 02 05 Агрехимия и почвоведения

**Курс 1 АЭФ**

**Семестр II**

№ модуля.	Лабораторные занятия	
	Тема	Кол-во часов
<b><u>МОДУЛЬ №1.</u></b> <b>”Углеводороды”</b>	Техника безопасности при работе в лаборатории органической химии. Методы выделения и очистки органических веществ. Перегонка. Возгонка бензойной кислоты.	2
	Элементный анализ органических соединений. Качественное определение углерода, водорода, галогенов, серы. Вывод эмпирической и молекулярной формул. Решение задач.	2
	<b>Алканы.</b> Изомерия. Свойства. Реакции радикального замещения. Реакции с разрывом цепи. Получение. Циклоалканы. Изомерия и номенклатура. Свойства и способы получения.	2
	<b>Алкены.</b> Свойства. Гомо- и гетероциклические разрывы связей. Реакции электрофильного присоединения. Правило Марковникова. Окисление. Полимеризация. Получение.	2
	<b>Диены.</b> Строение, сопряженные двойные связи и их особые свойства. Бутадиен. Изопрен. Полимеризация. Понятие о строении природного каучука. Витамин А. Алкины. Строение. Химические реакции.	2
	<b>Арены.</b> Номенклатура. Изомерия. Свойства. Электрофильное замещение: галогенирование, нитрование, сульфирование, реакция Фриделя-Крафтса. Механизм реакции. Получение.	2
	Электронодонорные и электроноакцепторные заместители, их направляющее влияние. Эффект сопряжения, согласованная и несогласованная ориентация. Реакции присоединения.	2
	Зач. занятие. Генетическая связь УВ	2
<b><u>Модуль №3.</u></b> <b>Блок №1 “Спирты.</b> <b>Фенолы. Альдегиды и кетоны. Карбоновые кислоты.</b> <b>Липиды”</b>	<b>Спирты.</b> Классификация. Алкоголи. Способы получения. Физические и химические свойства. Окисление первичных, вторичных и третичных спиртов. Идентификация. Гликоли. Взаимное влияние двух функциональных групп. Этиленгликоль. Глицерин. Глицераты. Глицериды. Окисление. Получение глицерина. Непредельные спирты.	2
	<b>Фенолы.</b> Строение. Взаимное влияние радикала и функциональной группы. Химические свойства. Двухатомные фенолы: пирокатехин, резорцин, гидрохинон. Трехатомные фенолы: пирогаллол, флороглюцин, оксигидрохинон.	2
	<b>Альдегиды и кетоны.</b> Карбонильная группа, ее строение. Свойства и реакции. Присоединение водорода, аммиака, гидросульфита натрия, магнийорганических соединений. Окисление. Сходство и различие альдегидов и кетонов. Метаналь. Ацетон. Бензальдегид.	2
	<b>Карбоновые кислоты.</b> Получение. Свойства и функциональные производные: соли, галогенангидриды, ангидриды, амиды, нитрилы, сложные эфиры. Кислоты: муравьиная, уксусная, пальмитиновая, стеариновая, бензойная. Дикарбоновые кислоты. Щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая кислоты. Фталевые кислоты. Непредельные кислоты. Акриловая, фумаровая, малеиновая кислоты. Олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты. Окси-, альдегидо- и кетокислоты	2
	<b>Липиды.</b> Состав. Строение. Классификация. Химические свойства. Омыление. Гидрогенизация. Прогоркание жиров. Техническая переработка и использование. Воски. Мыла и детергенты. Сложные липиды.	2
	Зач. занятие. Генетическая связь.	2

<b>Модуль №3</b> <b>Блок № 2. “Углеводы. Амины. Амиды. Аминокислоты и белки”</b>	<b>Углеводы. Моносахариды.</b> Классификация альдозы и кетозы. Оптическая изомерия и таутомерия. Проекционные формулы. Мутаротация. Альдопентозы (рибоза, дезоксирибоза, ксилоза). Альдогексозы (глюкоза, манноза, галактоза). Фруктоза. Физические и химические свойства. Характерные особенности полуацетального гидроксила. Гликозиды. Восстановление и окисление.	4
	<b>Амины.</b> Изомерия и номенклатура. Строение. Основность. Алкилирование, ацилирование, действие азотистой кислоты. Амины ароматического ряда. Взаимное влияние радикала и функциональной группы <b>Амиды.</b> Получение. Строение, химические свойства. Основность. Ацетамид. Мочевина. Получение. Свойства. Применение	2
	<b>Аминокислоты.</b> Определение. Классификация. Способы получения. Физические и химические свойства. Амфотерность. Реакции с нингидрином. Декарбоксилирование и дезаминирование, образование хелатов, отношение $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ - аминокислот к нагреванию. Отдельные представители: глицин, аланин, валин, лейцин.	4
	Изолейцин, серин, треонин, цистеин, цистин. Метионин, аргинин, орнитин, лизин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота и их амиды: аспарагиновая, глутамин. Фенилаланин, тирозин, пролин, гистидин, триптофан.	2
	Пептиды и белки. Строение. Образование из аминокислот. Первичная, вторичная и третичная структуры белковых молекул. Понятие об установлении строения. Физические и химические свойства белков. Классификация белков. Зачетное задание. Генетическая связь.	4
	<b>Гетероциклические соединения.</b> Классификация. Строение. Аromaticность. Основность. Способность к реакциям электрофильного замещения. Пиррол, фуран, тиофен. Их взаимные превращения.	2
<b>Нуклеиновые кислоты.</b> Нуклеозиды и нуклеотиды. Общая классификация (ДНК, РНК). Первичная структура. Правило Чаргаффа. Вторичная структура. Биологическое значение.	4	



# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ МОДУЛЕЙ

## МОДУЛЬ №1

### Модуль № 1. Блок №1. "КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ"

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Основные понятия, задачи и методы качественного химического анализа.
2. Определение качественного состава пробы, идентификация неизвестных соединений.
3. Аналитические реакции и условия их выполнения.
4. Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям в качественном анализе (чувствительность, специфичность и селективность).
5. Макро-, полумикро-, микро-, ультрамикрoанализ.
6. Качественные признаки вещества: фазовое состояние, форма кристаллов, цвет.
7. Дробный и систематический анализ.
8. Аналитическая классификация ионов. Групповые реагенты.
9. Первая аналитическая группа катионов. Общая характеристика катионов 1-ой группы, их биологическое и сельскохозяйственное значение. Качественные реакции на катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .
10. Вторая аналитическая группа катионов. Общая характеристика катионов 2-ой группы, их биологическое и сельскохозяйственное значение. Групповой реагент и качественные реакции на катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ .
11. Третья аналитическая группа катионов. Общая характеристика катионов 3-ей группы.
12. Первая аналитическая группа анионов. Общая характеристика, классификация и биологическое значение анионов.
13. Вторая аналитическая группа анионов.
14. Третья аналитическая группа анионов.

#### Типовые контрольные задания блоков и модулей Модуля № 1. Блока №1. "Качественный анализ"

1. Какая реакция называется специфической? Приведите примеры.
2. Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав мрамора. Укажите внешний эффект реакций и условия их выполнения.
3. Термодинамическая константа  $K_s$  (ПР)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  равна  $1,2 \cdot 10^{-12}$ . Найдите растворимость  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  в моль/л и мг/л.
4. Массовая концентрация молибдена в насыщенном растворе молибдата бария  $\text{BaMoO}_4$  равна 19,2 мг/л. Вычислите константу (произведение) растворимости этой соли.
5. Смешали два раствора: хлорид кальция и карбонат натрия, концентрация каждого раствора была равна 0,001 моль/л. Объемы смешиваемых растворов были равны между собой. Образуется ли осадок? (ПР =  $K_{s(\text{CaCO}_3)} = 3,8 \cdot 10^{-9}$ )

### Модуль №1. Блок №2. "ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ"

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Гравиметрический анализ. Сущность метода. Применение гравиметрии в сельскохозяйственном анализе.
2. Методы гравиметрического анализа: осаждение, выделение, отгонка.
3. Отбор средней пробы и подготовка ее для анализа.
4. Выбор величины навески.

5. Выбор осадителя и расчет его количества.
6. Требования, предъявляемые к осаждаемой и весовой формам.
7. Условия образования и свойства кристаллических и аморфных осадков.
8. Последовательность и приемы обработки осадков. Высушивание, прокаливание и взвешивание осадков.
9. Аналитические весы и техника взвешивания.
10. Точность гравиметрического анализа.

### **Типовые контрольные задания блоков и модулей Модуля № 1. Блока № 2. "Гравиметрический анализ"**

1. В чем заключается сущность гравиметрических определений по методу осаждения?
2. Какую навеску соли  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  нужно взять для гравиметрического определения в ней магния?  
Какой объем раствора  $Na_2HPO_4$  с массовой долей 10% ( $\rho \approx 1,10 \text{ г/см}^3$ ) следует взять для осаждения ионов магния с учетом избытка осадителя? Вычислите фактор пересчета для определения количества магния по массе  $Mg_2P_2O_7$ . Какова массовая доля магния в исследуемом веществе, если из навески 1,1000 г получено 0,4760 г весовой формы  $Mg_2P_2O_7$ ?  $MgNH_4PO_4$  – осаждаемая форма кристаллическая.
3. На сколько граммов уменьшится масса осадка  $CaC_2O_4$ , если его промыть 200 мл дистиллированной воды ( $PP(CaC_2O_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ )?

### **Модуль №1. Блок №3. "ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ"**

#### **ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ**

1. Титриметрический метод. Сущность метода. Применение в сельскохозяйственном анализе.
2. Требования к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе.
3. Классификация методов титриметрического анализа.
4. Измерительная посуда, ее проверка и работа с ней.
5. Способы выражения концентрации растворов. Вычисление молярных масс эквивалентов в различных методах титриметрического анализа.
6. Титрование. Точка эквивалентности и конечная точка титрования.
7. Стандартные и стандартизированные растворы.
8. Первичные стандарты и требования, предъявляемые к ним. Фиксаналы.
9. Вторичные (стандартизированные) растворы.
10. Точность титриметрического анализа и источники ошибок.
11. Метод кислотно-основного титрования. Сущность метода.
12. Первичные стандарты для растворов кислот и щелочей. Стандартизация растворов кислот и мелочей.
13. Точка нейтральности, точка эквивалентности и конечная точка титрования.
14. Вычисление рН в различные моменты титрования и построение кривых титрования сильных и слабых кислот и оснований.
15. Индикаторы кислотно-основного титрования. Теория индикаторов. Интервал перехода окраски и показатель титрования индикатора. Распространенные индикаторы
16. Выбор индикатора для установления конечной точки титрования. Ошибки титрования.
17. Методы окислительно-восстановительного титрования. Перманганатометрия, иодометрия, дихроматометрия.
18. Способы определения точки эквивалентности (индикаторные и безиндикаторные). Индикаторы, применяемые в окислительно-восстановительных методах: специфические и окислительно-восстановительные.

19. Перманганатометрия. Общая характеристика метода. Приготовление раствора перманганата калия. Первичные стандарты. Стандартизация раствора перманганата калия.
20. Иодометрия. Общая характеристика метода. Приготовление и хранение растворов тиосульфата натрия и йода.
21. Первичные и вторичные стандарты в иодометрии. Крахмал как индикатор иодометрии.
22. Методы комплексонометрического титрования. Сущность метода.
23. Реакции комплексообразования и требования к ним. Комплексонометрия. Понятие о комплексонах.
24. Строение молекул простейших комплексонов. Этилендиаминтетрауксусная кислота и ее натриевая соль, (ЭДТА, комплексон -III) как комплексонометрический реагент. Металлиндикаторы и принцип их действия.
25. Методы комплексонометрического титрования. Применение комплексонометрии в сельскохозяйственном анализе.

**Типовые контрольные задания блоков и модулей  
Модуля №1. Блока №3. "Титриметрический анализ"**

1. Какие растворы называются стандартными? Как их можно приготовить?
2. Какой объем воды надо добавить к 200 мл раствора азотной кислоты с массовой долей 24% ( $\rho=1,141\text{г/см}^3$ ), чтобы получить раствор с массовой долей 16%?
3. Приготовить 250 мл раствора тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  с молярной концентрацией 0,1 моль/л. Вычислить титр приготовленного раствора.
4. На титрование навески щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  массой 0,1580 г, растворенной в произвольном объеме, израсходовано 25,20 мл раствора щелочи КОН. Определите молярную концентрацию эквивалента, титр раствора щелочи. Напишите уравнение реакции.
5. Сколько миллилитров раствора перманганата калия ( $T(\text{KMnO}_4) = 0,001682\text{ г/мл}$ ) пойдет на титрование раствора, полученного растворением 0,8250 г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в произвольном объеме воды?
6. В растворе содержится по 5 ммоль гидрокарбоната калия и карбоната калия. Вычислите, какой объем азотной кислоты с молярной концентрацией 0,115 моль/л, пойдет на титрование этого раствора в присутствии фенолфталеина?
7. Образец нитрата аммония растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. К аликвотной доле полученного раствора объемом 10,0 мл добавили 20,00 мл раствора щелочи с концентрацией 0,095 моль/л. Перед титрованием раствор прокипятили до полного удаления аммиака. На титрование оставшейся щелочи израсходовали 8,55 мл раствора серной кислоты с концентрацией  $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05$  моль/л. Вычислите исходную массу соли.

# ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ МОДУЛЯ

## ЛЕКЦИЯ 1 “Основные понятия и методы качественного химического анализа. Константа растворимости (ПР).”

План:

1. Введение. Методы качественного анализа.
2. Классификация методов.
3. Характеристика аналитических реакций. Дробный и систематический методы анализа.
4. Гетерогенные равновесия и процессы. ПР (константа растворимости  $K_s$ ).
5. Условия образования осадков
6. Аналитическая классификация катионов и анионов.

### 1. Введение. Методы качественного анализа

Аналитическая химия – это наука о методах качественного и количественного исследования состава веществ и смесей. Основной целью изучения её является овладение теоретическими основами и навыками аналитических операций, необходимых для анализа минеральных удобрений, пестицидов, почв, кормов и других объектов.

Химический анализ основан на фундаментальных законах общей химии. Поэтому, чтобы овладеть аналитическими методами, необходимо знать свойства водных растворов, закономерности образования осадков и коллоидных систем, реакции комплексообразования, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства веществ.

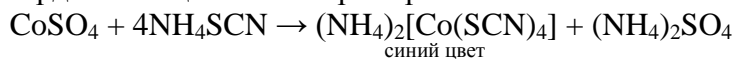
Аналитическая химия устанавливает, какие химические элементы, в какой форме и в каком количестве содержатся в изучаемом объекте. В соответствии с этими задачами в аналитической химии выделяют два больших раздела: качественный анализ и количественный анализ. Сначала устанавливают качественный состав вещества, а затем уже определяют точное содержание элементов теми или другими методами. В тех случаях, когда состав анализируемого материала приблизительно известен, сразу приступают к количественным измерениям.

Аналитическая химия занимает особое место в системе естественных наук. С ее помощью ученые накапливают и проверяют научные факты, устанавливают новые правила и законы. Аналитические исследования являются тем фундаментом, на котором строится здание современной химии. Химический анализ необходим для успешного развития таких наук, как биохимия растений и животных, химия космоса, геохимия, минералогия. С помощью методов аналитической химии было доказано, что Земля, Луна, Солнце и другие небесные тела состоят из одних и тех же химических элементов. Это свидетельствует о единстве Вселенной.

Для обнаружения и определения веществ проводят химические реакции в сухом виде или в растворе. Испытания *сухим способом* проводятся при высокой температуре (пирохимический метод) или при нормальных условиях (метод растирания порошков).

При пирохимическом методе исследуемое вещество на конце платиновой проволоки вносят в бесцветное пламя горелки. По окрашиванию пламени судят о наличии в пробе определённого иона. На практике получают перлы буры: ушко платиновой проволоки нагревают и погружают в  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ , на образовавшийся перл наносят исследуемое вещество; цвет перла после прокаливания укажет на наличие определенных элементов (марганец – фиолетовый, хром – зелёный).

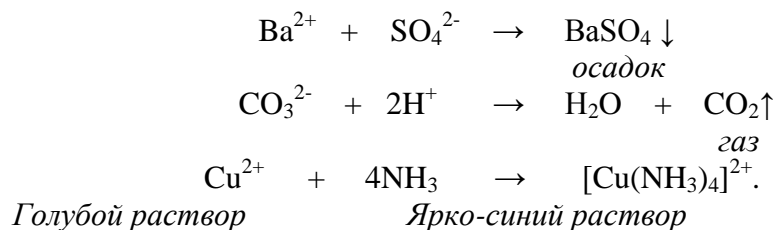
Метод растирания порошков основан на образовании окрашенных соединений в результате реакции между двумя твёрдыми веществами. Пример:



При растирании солей аммония с известью образуется аммиак, который определяют по запаху. Эти реакции применяются для предварительного испытания веществ.

Главную роль играют реакции, проводимые *мокрым путём*, происходящие между веществами в водных растворах. Вещество должно быть растворено в дистиллированной воде или кислотах. Происходят реакции ионного обмена.

Классический качественный анализ основан на применении качественных *аналитических реакций*, т.е. химических реакций, сопровождающихся определенным *внешним эффектом* (выпадением или растворением осадка, выделением газа, изменением окраски раствора), например:



## 2. Классификация методов

Методы анализа в зависимости от количества исследуемого вещества, объема раствора и техники выполнения классифицируют по номенклатуре ИЮПАК (табл.1.1)

Метод анализа выбирают в зависимости от предполагаемого содержания вещества и от предела обнаружения применяемой реакции. В настоящее время при изучении качественного химического анализа в учебных лабораториях применяется полумикроанализ.

**Таблица 1.1 – Количественная классификация методов.**

Название	Новое название	Масса и объем исследуемого вещества	
		г	мл
Макроанализ	<b>Грамм-метод</b>	1 – 10	1 – 100
Полумикроанализ	<b>Сантиграмм-метод</b>	0,05 – 0,5	1 – 10
Микроанализ	<b>Миллиграмм-метод</b>	$10^{-6} - 10^{-3}$	$10^{-4} - 10^{-1}$
Ультрамикроанализ	<b>Микрограмм-метод</b>	$10^{-9} - 10^{-6}$	$10^{-6} - 10^{-4}$
Субмикроанализ	<b>Нанограмм-метод</b>	$10^{-12} - 10^{-9}$	$10^{-10} - 10^{-7}$
Субультрамикроанализ	<b>Пикограмм-метод</b>	$10^{-12}$	$10^{-10}$

## 3. Характеристика аналитических реакций. Дробный и систематический методы анализа

Важными характеристиками аналитических реакций являются их чувствительность и специфичность.

**Чувствительность реакции** характеризуется минимальным количеством определяемого компонента или минимальной его концентрацией в растворе, при которых с помощью данного реагента этот компонент может быть обнаружен.

**Предельная концентрация  $C_{\min}$**  - это минимальная концентрация вещества в растворе, при которой данная реакция еще дает положительный результат.

**Предельное разбавление  $G$**  - величина, обратная предельной концентрации. Предельную концентрацию выражают отношением 1: $G$ , которое показывает, в какой массе растворителя должна содержаться одна массовая часть вещества, чтобы внешний эффект был еще заметен. Например, для реакции  $\text{Cu}^{2+}$  с аммиаком предельное разбавление равно 250 000 и предельная концентрация 1:250 000, что означает возможность открыть ионы меди в растворе, содержащем 1 г  $\text{Cu}^{2+}$  в 250 000 г воды. Реакция считается тем чувствительнее, чем больше предельное разбавление.

Чувствительность реакции зависит от многих условий: кислотности среды, температуры, ионной силы раствора и других, поэтому каждую аналитическую реакцию следует проводить в строго определенных условиях. Если не соблюдать требуемых условий, то реакция может или совсем не пойти, или пойти в нежелательном направлении.

Аналитическая реакция, свойственная только данному иону, называется **специфической реакцией**. Это, например, реакция обнаружения иона  $\text{NH}_4^+$  действием щелочи в газовой камере, синее окрашивание крахмала при действии йода и некоторые другие реакции. При наличии специфических реакций можно было бы открыть любой ион непосредственно в пробе исследуемой смеси, независимо от присутствия в ней других ионов. Открытие ионов специфическими

реакциями в отдельных пробах всего исследуемого раствора в произвольно выбранной последовательности называется **дробным анализом**.

Отсутствие специфических реакций для большинства ионов делает невозможным проведение качественного анализа сложных смесей дробным методом. Для таких случаев разработан **систематический анализ**. Он состоит в том, что смесь ионов с помощью особых групповых реагентов предварительно разделяют на отдельные группы. Из этих групп каждый ион выделяют в строго определенной последовательности, а потом уже открывают характерной для него аналитической реакцией.

Реактивы, позволяющие в определенных условиях разделять ионы на аналитические группы, называются **групповыми реагентами (реактивами)**. В основе использования групповых реагентов лежит избирательность их действия. В отличие от специфических **избирательные (или селективные) реакции** проходят с несколькими ионами или веществами. Например,  $\text{Cl}^-$ -ионы образуют осадки с катионами  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , следовательно, эта реакция является селективной для указанных ионов, а соляная кислота  $\text{HCl}$  может использоваться в качестве группового реагента аналитической группы, включающей эти катионы.

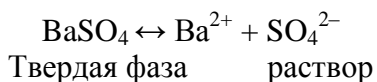
Применение групповых реагентов представляет большие удобства при исследовании состава сложных смесей, так как при этом сложная задача анализа распадается на ряд более простых. Если же какая-либо группа полностью отсутствует, ее групповой реагент не даст с анализируемым раствором ожидаемого осадка.

#### 4. Гетерогенные равновесия и процессы

**Гетерогенными** называются такие системы, которые состоят из нескольких фаз и имеют реальную физическую границу раздела. Фаза – это часть системы с одинаковыми химическими и физико-химическими свойствами. Межфазные процессы заканчиваются установлением гетерогенных динамических равновесий. Например, минеральные компоненты костной и зубной ткани, основу которых составляет гидроксофосфат кальция  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , находятся в состоянии химического равновесия с ионами кальция и фосфата плазмы крови. Смещение этого равновесия под влиянием разнообразных факторов может привести к развитию патологических состояний.

В аналитической химии существует ряд гетерогенных процессов, которые сопровождаются выпадением или растворением осадков. Знание общих закономерностей установления и смещения гетерогенного равновесия в системе осадок  $\leftrightarrow$  раствор позволяет управлять процессами разделения, растворения и определения веществ.

**Константа растворимости (ПР)**. Рассмотрим процессы, возникающие при взаимодействии малорастворимого, но сильного электролита  $\text{BaSO}_4$  с водой. Под действием диполей воды ионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  из кристаллической решетки будут переходить в жидкую фазу. Одновременно с этим процессом под влиянием электростатического поля кристаллической решетки часть ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  вновь будет осаждаться. При данной температуре в гетерогенной системе, наконец, установится равновесие: скорость процесса растворения ( $v_1$ ) будет равна скорости процесса осаждения ( $v_2$ ), т.е.  $v_1 = v_2$ :



Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой  $\text{BaSO}_4$ , называется **насыщенным** относительно сульфата бария.

Насыщенный раствор представляет собой равновесную гетерогенную систему, которая характеризуется константой химического равновесия:

$$K_{\text{х.р.}} = \frac{a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})}{a(\text{BaSO}_4)},$$

где:  $a(\text{Ba}^{2+})$  – активность ионов бария;  $a(\text{SO}_4^{2-})$  – активность сульфат-ионов;  $a(\text{BaSO}_4)$  – активность сульфата бария.

Знаменатель этой дроби – активность кристаллического  $\text{BaSO}_4$  – является постоянной величиной, равной единице. Произведение двух констант дает новую постоянную величину, которую называют *термодинамической константой растворимости* и обозначают  $K_s^0$ :

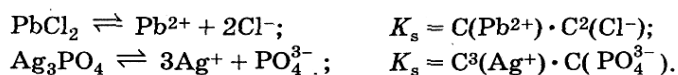
$$K_s^0 = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}).$$

Эту величину раньше называли произведением растворимости и обозначали ПР. Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита произведение равновесных активностей его ионов есть величина постоянная при данной температуре.

Если принять, что в насыщенном растворе малорастворимого электролита коэффициент активности  $f \approx 1$ , то активность ионов в таком случае можно заменить их концентрациям, так как  $a(X) = f(X) \cdot C(X)$ . Термодинамическая константа растворимости  $K_s^0$  перейдет в *концентрационную константу растворимости*  $K_s$ :  $K_s = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-})$ ,

где  $C(\text{Ba}^{2+})$  и  $C(\text{SO}_4^{2-})$  – равновесные концентрации ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  (моль/л) в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита сульфата бария. Для упрощения расчетов обычно пользуются концентрационной константой растворимости  $K_s$ , принимая  $f(X) = 1$ .

Если малорастворимый сильный электролит образует при диссоциации несколько ионов, то в выражение  $K_s$  (или  $K_s^0$ ) входят соответствующие степени, равные стехиометрическим коэффициентам:



В общем виде значение концентрационной константы растворимости для электролита  $A_mB_n$  имеет вид  $K_s = C^m(A^{n+}) \cdot C^n(B^{m-})$ .

**Величиной  $K_s$  принято пользоваться только в отношении электролитов, растворимость которых в воде не превышает 0,01 моль/л.**

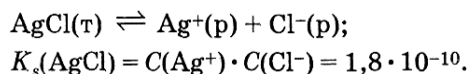
Взаимосвязь между растворимостью и константой растворимости. Количественно растворимость различных веществ выражается концентрацией насыщенных растворов. Растворимость данного вещества равна его молярной концентрации в насыщенном растворе (молярная растворимость вещества):  $S$  моль/л. **Растворимость** часто выражают в граммах растворенного вещества на **100 г** или на **1000 г растворителя**.

Важное значение при образовании осадков имеет растворимость данных соединений, в виде которых осаждается определяемый ион. Чем менее растворимо соединение, тем более полно осаждается ион. Например, ионы  $\text{Pb}^{2+}$  могут осаждаться в виде хлорида, сульфата и сульфида свинца. Растворимость ( $S$ ) и константы растворимости ( $K_s$ ) этих соединений имеют следующие значения:

	$\text{PbCl}_2$	$\text{PbSO}_4$	$\text{PbS}$
$K_s$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$
$S$ , моль/л	$0,4 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-14}$

Сравнение величин  $K_s$  и  $S$  показывает, что наиболее растворимым соединением является хлорид свинца, менее растворимым сульфид свинца. **Осаждение считается практически полным, когда остаточная концентрация осаждаемого иона в растворе меньше, чем  $10^{-6}$  моль/л.** По приведенным в таблице данным видно, что этому условию соответствует только сульфид свинца. Значит, ионы свинца осаждаются практически полно в виде сульфида свинца. В остальных приведенных примерах происходит его неполное осаждение.

Связь между величиной  $K_s$  и растворимостью зависит от числа ионов, на которые распадается малорастворимый сильный электролит в растворе. Рассмотрим несколько примеров расчета молярной растворимости малорастворимого сильного электролита по величине его  $K_s$ , при условии  $K_s^0 = K_s$ . Бинарный электролит:



В состоянии равновесия в соответствии с уравнением реакции

$$C(\text{Ag}^+) = C(\text{Cl}^-) = S(\text{AgCl}).$$

Выразим величину  $K_s$  соли через значение ее растворимости:

$$K_s(\text{AgCl}) = S^2(\text{AgCl}), \text{ следовательно, } S(\text{AgCl}) = \sqrt{K_s(\text{AgCl})} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

Трехионный электролит:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{т}) \leftrightarrow 2\text{Ag}^+(\text{р}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{р})$ ;

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = C^2(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{CrO}_4^{2-}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

В состоянии равновесия в соответствии с уравнением реакции

$$C(\text{CrO}_4^{2-}) = S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \text{ и } C(\text{Ag}^+) = 2S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

Выразим величину  $K_s$  соли через значение ее растворимости:

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2(S^2) \cdot S = 4S^3(\text{Ag}_2\text{CrO}_4), \text{ следовательно}$$

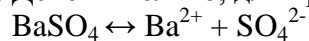
$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 3\sqrt{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/4} = 3\sqrt{1,1 \cdot 10^{-12} / 4} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

В общем виде зависимость между  $K_s$  и  $S$  малорастворимого сильного электролита типа

$$A_m B_n \text{ выражается следующим уравнением: } S(A_m B_n) = \sqrt[m+n]{K_s(A_m B_n) / m^m n^n}$$

### 5. Условия образования осадков

Зная концентрации ионов в растворе, можно прогнозировать направление гетерогенного процесса. Если произведение концентрации ионов, образующих малорастворимый сильный электролит, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, будет больше  $K_s$ , то произойдет образование твердой фазы, т.е. осадка. Действительно, для процесса



произойдет образование осадка, если  $C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) > K_s$ , так как раствор становится пересыщенным. Если же  $C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) < K_s$ , то раствор является ненасыщенным и осадок не образуется. Образование осадков связано с процессом укрупнения частиц, с образованием кристаллической решетки вещества.

Процесс образования осадка можно разделить на три основные стадии:

- 1) возникновение зародышей кристаллизации;
- 2) рост кристаллов из зародышей;
- 3) агрегация кристаллов с образованием поликристаллического осадка.

Эти стадии протекают с разной скоростью. Третья стадия может требовать для своего завершения нескольких часов, а то и суток. Это обстоятельство объясняет, почему в некоторых случаях осадок  $A_n B_m$  образуется не сразу, хотя достигается условие  $C^m(A^{n+}) \cdot C^n(B^{m-}) > K_s$ . Когда произведение  $C^m(A^{n+}) \cdot C^n(B^{m-})$  будет равным  $K_s$ , выпадение осадка прекратится. Раствор станет насыщенным. Для того чтобы вызвать возникновение зародышей кристаллизации, протирают внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой. Так поступают, например, при обнаружении ионов натрия  $\text{Na}^+$  с помощью гексагидроксостибиата (V) калия.

Повышение температуры увеличивает растворимость солей, а вместе с тем и константу растворимости. Поэтому осаждение из растворов проводят при комнатной температуре. Иногда осаждение проводят из подогретых растворов. При медленном охлаждении такого раствора происходит постепенный переход осадка из аморфного состояния в кристаллическое, что позволяет предотвратить образование коллоидных растворов.

Растворимость осадков может увеличиваться в присутствии посторонних электролитов, не имеющих одноименного иона в составе осадка. Например, если к осадку  $\text{AgCl}$  добавить раствор нитрата натрия, то ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  окружаются оболочками из ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ . Это мешает взаимодействию ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  и полному осаждению хлорида серебра. Происходит уменьшение активности  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , вследствие чего произведение их активных концентраций уменьшается и наблюдается растворение осадка. Наблюдаемое явление называется **солевым эффектом**.

Зная объем и концентрацию смешиваемых растворов, можно определить, будет ли выпадать осадок образующейся соли.

**Задача.** Образуется ли осадок карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  при смешивании равных объемов 0,02М растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?

**Решение.**  $K_s(\text{CaCO}_3) = 5 \cdot 10^{-9}$ . После смешивания растворов концентрация каждого из ионов стала в 2 раза меньше первоначальной, т.е. 0,01 моль/л, так как во столько же раз уменьшается концентрация каждой соли. Поэтому произведение концентрации ионов соли  $\text{CaCO}_3$  будет рав-



но:  $C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) = 0,01 \cdot 0,01 = 1 \cdot 10^{-4}$ . Полученное значение больше константы растворимости  $K_s(\text{CaCO}_3)$  и поэтому осадок образуется.

**Задача.** Насыщенный раствор сульфата кальция смешали с вдвое большим объемом раствора оксалата натрия с концентрацией 0,1 моль/л. Образуется ли осадок?

**Решение.** Запишем уравнение реакции, при протекании которой образуется осадок оксалата кальция:  $\text{CaSO}_4 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \leftrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{SO}_4^{2-}$

Осадок образуется, если выполняется термодинамическое условие:

$$P_c > K_s \text{ или } c(\text{Ca}^{2+})c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4).$$

Концентрация оксалат-ионов известна по условию задачи. Концентрацию свободных ионов кальция находим из произведения растворимости (ПР) или константы растворимости  $K_s$ ,

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)}.$$

Следует учесть объемные соотношения смешиваемых растворов, так как при смешении растворов концентрация ионов меняется. При смешении исходных растворов концентрация ионов кальция уменьшается в три раза, а концентрация оксалат-ионов - в 1,5 раза. Тогда выражение для  $P_c$  принимает вид:  $\sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)}/3 \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})/1,5$

Вычислим  $P_c$ , подставляя значение  $K_s(\text{CaSO}_4)$  (ПР) =  $2,5 \cdot 10^{-5}$  и концентрацию оксалат-ионов, численно равную концентрации оксалата натрия:  $\sqrt{(2,5 \cdot 10^{-5})}/3 \cdot 0,1/1,5 = 1,1 \cdot 10^{-4}$

Сравним полученное значение  $P_c$  с табличным значением  $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ :

$1,1 \cdot 10^{-4} > 2,3 \cdot 10^{-9}$  т.е. соблюдается условие  $P_c > K_s$ , а это означает, что осадок должен образоваться.

**Ответ:** осадок образуется.

### 6. Аналитическая классификация ионов

В основу классификации ионов в аналитической химии положено различие в растворимости образуемых ими солей и гидроксидов, что позволяет отделять или различать одни группы от других. Существует аналитическая классификация катионов и аналитическая классификация анионов.

Для определения катионов применяют разные системы группового разделения ионов: кислотно-основная, сероводородная, аммиачно-фосфатная и др. Каждая из этих систем имеет свои преимущества и недостатки. В каждом конкретном случае используют метод, наиболее подходящий для анализируемой смеси катионов.

Классический систематический метод качественного анализа катионов основан на сульфидной классификации катионов, которая базируется на положении катионов в периодической системе и различной растворимости их сульфидов, хлоридов, карбонатов, гидроксидов в воде (табл. 1.2).

**Таблица 1.2 – Сульфидная классификация катионов**

Группа катионов	Характеристика группы		Катионы	Групповой реагент
I	Сульфиды и карбонаты растворимы в воде.		$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	нет
II	Сульфиды растворимы в воде, карбонаты – нет.		$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
III	Сульфиды или гидроксиды растворимы в разбавленных кислотах	Гидроксиды амфотерные.	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии $\text{NH}_4\text{OH}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}$
		Гидроксиды неамфотерные.	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	
IV	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах.	Сульфиды нерастворимы в $\text{Na}_2\text{S}$	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Hg}^{2+}$	$\text{H}_2\text{S}$ в присутствии $\text{HCl}$
		Сульфиды растворимы в $\text{Na}_2\text{S}$	$\text{As(III,V)}, \text{Sb(III,V)}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn(IV)}, \text{Hg}^{2+}$	
V		Хлориды нерастворимы в воде	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	$\text{HCl}$

Основным недостатком сероводородного метода является необходимость работы с сероводородом, что требует хорошей вентиляции из-за его токсичности; склонность к образованию коллоидных сульфидных осадков, в результате чего нарушается разделение катионов на группы.

Кислотно-основной метод анализа катионов основан на различной растворимости в воде хлоридов, сульфатов, гидроксидов, а также растворимости последних в избытке раствора NaOH или в водном растворе аммиака. В этом методе катионы классифицируют на шесть групп (табл. 1.3).

**Таблица 1.3 – Кислотно-основная классификация катионов**

Группа катионов	Характеристика группы	Катионы	Групповой реагент
I	-	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Нет
II	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных растворах кислот	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	HCl
III	Сульфаты нерастворимы в воде и разбавленных растворах кислот	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
IV	Гидроксиды растворимы в избытке гидроксида натрия	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$	NaOH(изб)
V	Гидроксиды нерастворимы в избытке гидроксида натрия и аммиака	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	NaOH
VI	Гидроксиды нерастворимы в NaOH, но растворимы в избытке аммиака	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	Водный раствор аммиака

В кислотно-основной системе при разделении катионов на группы необходимо учитывать концентрации определяемых ионов.

Анионы в основном образуют *p*-элементы и некоторые *d*-элементы, которые имеют переменные степени окисления и способны образовывать анионы с разными окислительно-восстановительными свойствами. В анионах-окислителях ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) кислотообразующий элемент имеет высшую степень окисления, а в ионах-восстановителях ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) – низшую или промежуточную степени окисления.

Классификация анионов основывается в большинстве случаев на растворимости солей бария и серебра соответствующих кислот (табл. 1.4). В отличие от катионов анионы в большинстве случаев не мешают открытию друг друга. По этой причине анионы обнаруживают дробным методом в отдельных порциях раствора.

**Таблица 1.4 – Классификация анионов**

Группа анионов	Характеристика группы	Анионы	Групповой реагент
I	Соли бария труднорастворимы в воде	$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SiO}_3^{2-}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{BO}_2^-, \text{B}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{BaCl}_2$ в нейтральной и слабощелочной среде
II	Соли серебра труднорастворимы в воде и разбавленной $\text{HNO}_3$	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-}, \text{SCN}^-$	$\text{AgNO}_3$ в присутствии $\text{HNO}_3$
III	Соли бария и серебра растворимы в воде	$\text{NO}_3^-, \text{MnO}_4^-, \text{NO}_2^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$	нет

Если в ходе анализа смеси катионов групповые реагенты служат для последовательного деления групп, то при анализе смеси анионов они используются для предварительного обнаружения той или иной группы. что значительно упрощает работу по проведению качественного анализа.

Таким образом, зная аналитическую классификацию катионов и анионов, а также качественные реакции ионов, владея методиками проведения качественного анализа, можно определить присутствие в анализируемом образце конкретного иона.

Изучение качественного анализа и выполнение будущим специалистом самостоятельного исследования состава неизвестного вещества закладывает не только теоретические основы познания специальных дисциплин, связанных с выполнением анализов, но и способствует развитию научно-познавательного мышления и творческого подхода к своей биологической специальности сельскохозяйственного профиля.

#### **Общая характеристика катионов 3-й группы. Разделение ее на подгруппы.**

В сульфидной классификации из катионов 3-й группы обычно изучают  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $F^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$ , т. е. ионы, относительно устойчивые и широко распространенные при обычных условиях. Их сульфиды, в противоположность сульфидам катионов 1-й и 2-й групп, практически не растворимы в воде ( $Al_2S_3$  и  $Cr_2S_3$ , гидролизуясь, переходят в нерастворимые гидроксиды). Однако они растворяются в разбавленных кислотах, чем и отличаются от сульфидов катионов 4-й и 5-й групп. Групповым реагентом является сульфид аммония  $(NH_4)_2S$ , осаждающий  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  в виде сульфидов, а  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  - в виде гидроксидов. Сероводород непригоден для этой цели: он образует в растворе настолько мало ионов  $S^{2-}$ , что произведения растворимости сульфидов 3-й группы (за исключением сульфида цинка  $ZnS$ ) не достигаются. Использовать в качестве группового реагента сульфид натрия  $Na_2S$  или сульфид калия  $K_2S$  также нельзя; при этом мы ввели бы в раствор ионы  $Na^+$  или  $K^+$ .

Критерием для разделения катионов 3-й группы на подгруппы является отношение их к действию  $NH_4OH$  в присутствии хлорида аммония, подавляющего диссоциацию основания. При этих условиях превышенными оказываются только произведения растворимости гидроксидов алюминия, хрома (III) и железа (III), которые и выпадают в осадок. Другие катионы 3-й группы остаются в растворе. Поэтому 3-ю группу подразделяют следующим образом: 1-я подгруппа – катионы  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , осаждаемые гидроксидом аммония в присутствии солей аммония; 2-я подгруппа – катионы  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , не осаждаемые таким способом.

Соли катионов 3-й группы, образованные сильными кислотами, имеют в растворах кислую реакцию. Соли алюминия и хрома, образованные слабыми кислотами, гидролизуются практически полностью. Кроме сульфидов, у катионов этой группы не растворимы в воде фосфаты и карбонаты.

Все катионы 3-й группы имеют агробиологическое значение. Кислые подзолистые почвы с pH ниже 5-5,5 содержат значительные количества  $Al^{3+}$  в подвижном состоянии. Многие культуры плохо развиваются на таких почвах из-за повышенной кислотности и отчасти из-за ядовитости алюминия. При гидролизе солей, образованных  $Al^{3+}$  и сильными кислотами, повышается концентрация ионов  $H^+$  в почвенном растворе. Соли алюминия применяют для очистки природных вод. Если прибавить к воде сульфат алюминия и немного  $Ca(OH)_2$ , то получается гидроксид алюминия, который, коагулируя, увлекает с собой на дно отстойника взвешенные частицы.

Органические соединения железа содержатся в тканях всех растений и животных. Входя в состав гемоглобина крови, оно участвует в связывании молекулярного кислорода и в доставке его клеткам. Недостаток железа в почве вызывает у растений так называемый хлороз, т. е. отсутствие зеленой окраски из-за пониженного содержания хлорофилла. Избыток железа в почве также вреден для растений.

Марганец, цинк, никель, кобальт и хром – микроэлементы, так как необходимы растениям (и животным) в ничтожно малых количествах. При недостатке марганца в почве у злаков и других культур возникают различные заболевания, снижается урожайность. Все эти нежелательные явления устраняют внесением в почву марганцевых микроудобрений.

При недостатке цинка в организме растений ухудшается образование хлорофилла, витаминов, ростовых веществ (ауксинов). Эти болезни излечиваются при подкормке растений солями цинка. В ветеринарии цинксодержащие мази применяют как наружные средства.

Недостаток кобальта в почвах отрицательно сказывается на росте зерновых культур, сахарной свеклы, клевера, льна. Пониженное содержание его в кормах ухудшает состояние крупного

рогатого скота и овец. Добавление солей кобальта в рационы увеличивает количество гемоглобина в крови и витаминов в тканях животных. Значение никеля и хрома для растений и животных менее изучено. Таким образом, обнаружение и количественное определение катионов 3-й группы связано главным образом с анализом почв, микроудобрений, растительного и животного материала.

### Качественный анализ

*Цель:* Изучение основных методов и особенностей проведения качественного анализа.

*Задачи:*

- Изучить химическое равновесие в гетерогенных системах.
- Понять произведение растворимости (константу растворимости) и условия образования и растворения осадков.
- Освоить методику проведения дробного и систематического анализов.
- Изучить качественные реакции основных катионов I,II,III и анионов I,II,III аналитических групп.
- Приобрести навыки решения задач с использованием ПР( $K_S$ ).

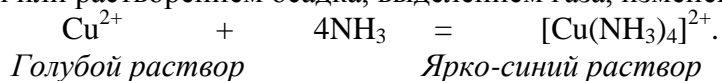
### Методика выполнения блочно-модульных заданий

**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по учебным пособиям и лекциям.

Какая реакция называется аналитической? Опишите главные особенности аналитических реакций (специфичность, чувствительность, селективность).

Ответ

Классический качественный анализ основан на применении качественных аналитических реакций, т.е. химических реакций, сопровождающихся определенным внешним эффектом (выпадением или растворением осадка, выделением газа, изменением окраски раствора), например:



*Голубой раствор*

*Ярко-синий раствор*

Важными характеристиками аналитических реакций являются их чувствительность и специфичность.

*Чувствительность реакции* характеризуется минимальным количеством определяемого компонента или минимальной его концентрацией в растворе, при которых с помощью данного реагента этот компонент может быть обнаружен.

*Предельная концентрация  $C_{\min}$*  - это минимальная концентрация вещества в растворе, при которой данная реакция еще дает положительный результат. *Предельное разбавление  $G$*  - величина, обратная предельной концентрации. Предельную концентрацию выражают отношением 1:  $G$ , которое показывает, в какой массе растворителя должна содержаться одна массовая часть вещества, чтобы внешний эффект был еще заметен. Например, для реакции  $\text{Cu}^{2+}$  с аммиаком предельное разбавление равно 250 000 и предельная концентрация 1:250 000, что означает возможность открыть ионы меди в растворе, содержащем 1 г  $\text{Cu}^{2+}$  в 250 000 г воды. Реакция считается тем чувствительнее, чем больше предельное разбавление.

Чувствительность реакции зависит от многих условий: кислотности среды, температуры, ионной силы раствора и других, поэтому каждую аналитическую реакцию следует проводить в строго определенных условиях. Если не соблюдать требуемых условий, то реакция может или совсем не пойти, или пойти в нежелательном направлении.

Аналитическая реакция, свойственная только данному иону, называется *специфической реакцией*. Это, например, реакция обнаружения иона  $\text{NH}_4^+$  действием щелочи в газовой камере, синее окрашивание крахмала при действии йода и некоторые другие реакции. При наличии специфических реакций можно было бы открыть любой ион непосредственно в пробе исследуемой смеси, независимо от присутствия в ней других ионов. Открытие ионов специфическими реакциями в отдельных пробах всего исследуемого раствора в произвольно выбранной последовательности называется *дробным анализом*.

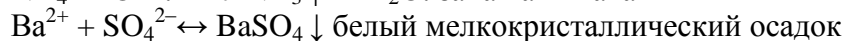
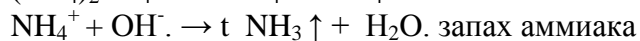
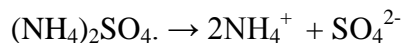
Отсутствие специфических реакций для большинства ионов делает невозможным проведение качественного анализа сложных смесей дробным методом. Для таких случаев разработан *систематический анализ*. Он состоит в том, что смесь ионов с помощью особых групповых реагентов предварительно разделяют на отдельные группы. Из этих групп каждый ион выделяют в строго определенной последовательности, а потом уже открывают характерной для него аналитической реакцией.

Реактивы, позволяющие в определенных условиях разделять ионы на аналитические группы, называются *групповыми реагентами (реактивами)*. В основе использования групповых реагентов лежит избирательность их действия. В отличие от специфических избирательные (или селективные) реакции проходят с несколькими ионами или веществами. Например,  $\text{Cl}^-$ -ионы образуют осадки с катионами  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , следовательно, эта реакция является селективной для указанных ионов, а соляная кислота  $\text{HCl}$  может использоваться в качестве группового реагента аналитической группы, включающей эти катионы.

Применение групповых реагентов представляет большие удобства при исследовании состава сложных смесей, так как при этом сложная задача анализа распадается на ряд более простых.

**Задание 2.** Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Укажите внешний эффект реакций.

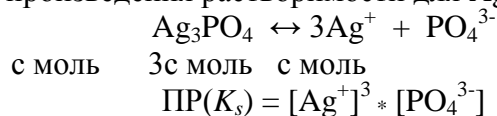
Ответ



**Задание 3.** Произведение (константа) растворимости  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  равно  $1,3 \cdot 10^{-20}$ . Найдите растворимость  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  в моль/л и мг/л.

Решение

1. Запишем выражение произведения растворимости для  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$



2. Выразим ПР через растворимость в моль/л  $\text{ПР}(K_s) = (3c)^3 \cdot c = 27 \cdot c^4$

3. Найдём растворимость  $c$  (моль/л):

$$c = \sqrt[4]{\text{ПР}/27} = \sqrt[4]{1,3 \cdot 10^{-20}/27} = 4,68 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

4. Найдём растворимость  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  в мг/л.

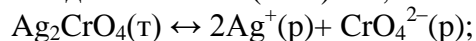
$$m = M \cdot c \cdot V = 419 \cdot 4,68 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^3 = 1,96 \text{ мг/л}$$

Ответ. Растворимость  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  в  $4,68 \cdot 10^{-6}$  моль/л и 1,96 мг/л.

**Задание 4** Растворимость  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  равна  $2,2 \cdot 10^{-2}$  г/л. Вычислите произведение (константу) растворимости  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

Решение.

$$\text{Найдем } C. C = m/(M \cdot V) = 2,2 \cdot 10^{-2}/332 = 6,62 \cdot 10^{-5}$$



$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = C^2(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{CrO}_4^{2-}) = 4C^3$$

В состоянии равновесия в соответствии с уравнением реакции

$$C(\text{CrO}_4^{2-}) = S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \text{ и } C(\text{Ag}^+) = 2S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

Выразим величину  $K_s$  соли через значение ее растворимости:

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2(S^2) \cdot S = 4S^3(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4 \cdot (6,62 \cdot 10^{-5})^3 = 1,16 \cdot 10^{-12}$$

**Вариант 1**

1. В чем сущность систематического анализа?

2. Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав нитрата бария. Укажите внешний эффект реакций.

3. Произведение растворимости  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  равно  $1,0 \cdot 10^{-17}$ . Найдите растворимость  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  в моль/л и мг/л.

4. Растворимость  $\text{AgCl}$  равна  $1,86 \cdot 10^{-3}$  г/л. Вычислите произведение растворимости  $\text{AgCl}$ .

### Вариант 2

1. Что такое групповой реагент? Приведите примеры.
2. Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав нитрита калия. Укажите внешний эффект реакций.
3. Произведение растворимости  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$  равно  $3,0 \cdot 10^{-11}$ . Найдите растворимость  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$  в моль/л и мг/л
4. Растворимость  $\text{AgSCN}$  равна  $8,4 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Вычислите произведение растворимости  $\text{AgSCN}$ .

### Вариант 3

1. В чем сущность дробного анализа?
2. Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав сульфата натрия. Укажите внешний эффект реакций.
3. Произведение растворимости  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  равно  $2,2 \cdot 10^{-14}$ . Найдите растворимость  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  в моль/л и мг/л.
4. Растворимость  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  равна  $6,6 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Вычислите произведение растворимости  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

### Вариант 4

1. В чем сущность качественного анализа?
2. Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав гидрофосфата аммония. Укажите внешний эффект реакций.
3. Произведение растворимости  $\text{BaCrO}_4$  равно  $2,4 \cdot 10^{-10}$ . Найдите растворимость  $\text{BaCrO}_4$  в моль/л и мг/л. Растворимость  $\text{CaF}_2$  равна  $2,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Вычислите произведение растворимости  $\text{CaF}_2$ .
4. Какой концентрации карбонат-иона следует достичь для образования осадка из раствора нитрата кальция с концентрацией 0,5 моль/л? ( $\text{PP} = K_{\text{s}}(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9}$ )

### Вариант 5

1. Аналитическая классификация анионов.
2. Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав чилийской (натриевой) селитры. Укажите внешний эффект реакций.
3. Произведение растворимости  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  равно  $2,0 \cdot 10^{-15}$ . Найдите растворимость  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в моль/л и мг/л.
4. Растворимость  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  равна  $1,26 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Вычислите произведение растворимости  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

### Лабораторная работа

#### “Качественные реакции первой группы катионов ( $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ )”

*Цель работы:* Провести аналитические реакции первой группы катионов.

*Задачи:* а) изучить качественные реакции обнаружения катионов первой аналитической группы; б) ознакомиться с техникой проведения качественного анализа растворов, содержащих катионы первой аналитической группы; в) научиться определять наличие катионов калия, натрия и аммония в водных растворах их солей.

*Материалы и оборудование:* водные растворы солей катионов калия, натрия, аммония; реактив Несслера, раствор натрий гексанитристокобальтата (III); дистиллированная вода; спиртовки; нихромовая проволока; предметные стекла; пробирки для полумикроанализа, микроскоп.

*Техника безопасности:* прежде чем приступить к работе внимательно ознакомьтесь с инструкцией по работе с реактивами и нагревательными приборами, при выполнении работы строго соблюдайте технику обнаружения катионов первой аналитической группы.

#### Общая характеристика группы

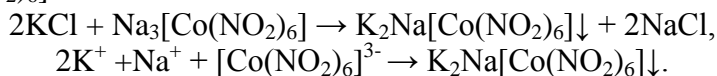
Большинство солей, образованных катионами  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  растворимы в воде. Растворимы также и гидроксиды этих катионов. Гидроксиды калия и натрия являются сильными

основаниями, гидроксиды аммония и магния относятся к слабым основаниям. Соли натрия и калия (сульфаты, нитраты, хлориды) гидролизу не подвергаются, соли же аммония, магния и сильных кислот гидролизу подвергаются (в результате гидролиза растворов этих солей создается кислая среда). Водные растворы солей катионов 1 группы бесцветны. Группового реактива 1 группа катионов не имеет.

### Реакции обнаружения катионов 1 группы

#### Реакции катионов калия

1. Гексанитристокобальтат (III) натрия –  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  дает с растворами солей калия желтый осадок  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

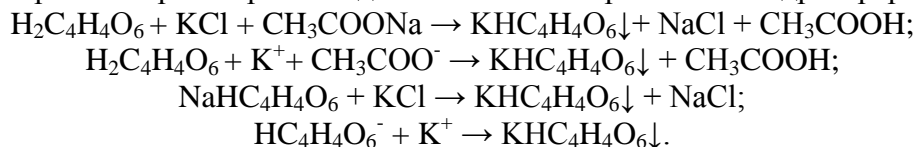


Эта реакция очень чувствительная – предельное разбавление этой реакции определения калия составляет 1:13000.

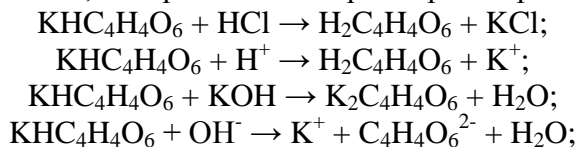
Реакцию выполняют следующим образом: к 1–2 каплям соли калия добавляют 2–3 капли предварительно приготовленного раствора кобальтинитрита натрия, раствор перемешивают. Реакцию нужно вести в слабокислой (уксуснокислой) или нейтральной среде. Сильные кислоты разрушают кобальтинитрит натрия с выделением азотистой кислоты. Щелочная среда также недопустима. При действии щелочей кобальтинитрит натрия разрушается с образованием бурого осадка гидроксида кобальта (III).

Нужно иметь в виду, что ион аммония с кобальтинитритом натрия также дает желтый осадок, и, следовательно, в присутствии иона аммония эту реакцию использовать для открытия иона калия нельзя.

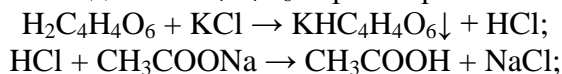
2. Винная (виннокаменная) кислота  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  и гидротартрат натрия  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  осаждают ионы калия из нейтральных растворов в виде очень мелких кристаллов гидротартрата калия:



Гидротартрат калия представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в минеральных кислотах и щелочах, но мало растворимое в воде и в органических кислотах (уксусной, муравьиной и др.). Однако повышение температуры значительно увеличивает растворимость гидротартрата калия в воде и в органических кислотах. При растворении его в минеральных кислотах образуется винная кислота, а в щелочах – средняя соль или соответственно двойная соль этой кислоты, которые в воде хорошо растворимы:



В связи с тем, что при взаимодействии ионов калия с винной кислотой образуется свободная минеральная кислота, и поэтому создается кислая среда раствора. Эту реакцию следует проводить в присутствии ацетата натрия. В реакции обменного разложения ацетата натрия с образующейся в реакции минеральной кислотой, ацетат натрия нейтрализует ее и тем самым создает уксуснокислую среду, в которой осадок  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  нерастворим:



или суммарно:  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{KCl} + \text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6\downarrow + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$ .

Таким образом, при изучении химического взаимодействия катионов калия с гидротартратом натрия или винной кислотой необходимо соблюдать следующее неперемutable условие: реакцию следует вести на холоду и в нейтральной среде. Если при этом оказывается, что среда, в которой необходимо обнаружить ионы калия, кислая, ее нейтрализуют гидроксидом натрия (по лакмусу); если же щелочная – нейтрализуют кислотой (лучше уксусной).

3. Капельная реакция с дипикриламином  $[C_6H_2(NO_2)_3]_2NH$  (характерная реакция). На полоску фильтровальной бумаги наносят 1–2 капли нейтрального исследуемого раствора и 1 каплю раствора дипикриламина. В присутствии катионов калия появляется оранжево-красное пятно дипикриламина калия  $[C_6H_2(NO_2)_3]_2NK$ . Обнаружению калия этой реакцией мешают катионы  $NH_4^+$ . Мешающие определению калия катионы магния и аммония в присутствии фосфатов в микрокристаллоскопической реакции образуют кристаллы, представленные на рис. 1.

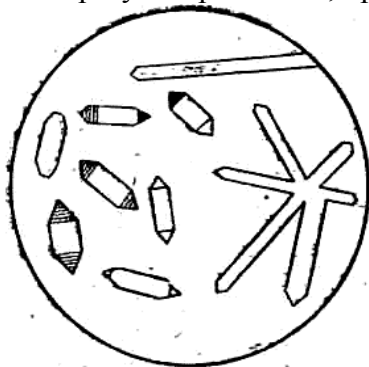


Рисунок 1. – Кристаллы фосфатамагния-аммония

Реакции обнаружения катиона  $Na^+$

1. Уранилацетат  $UO_2(CH_3COO)_2$  образует с ионом натрия желтоватый кристаллический осадок уранилацетата натрия  $-Na(UO_2)(CH_3COO)_3$ .



Реакцию выполняют *микрокристаллоскопически*: каплю раствора соли натрия наносят на чистое и сухое предметное стекло, осторожно выпаривают досуха и наносят на сухой остаток 1–2 капли уранилацетата. После охлаждения смотрят выпавшие кристаллы под микроскопом (рис.2). Кристаллы имеют форму треугольников, тетраэдров или октаэдров.

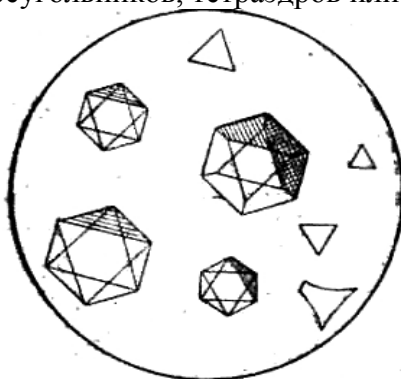
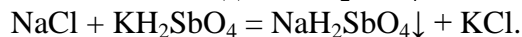


Рисунок 2. – Кристаллы натрий уранилацетата

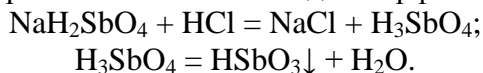
Эта реакция чувствительна и специфична: даже 20-кратный избыток ионов различных катионов не мешает открытию иона натрия. Открываемый минимум данной реакции –  $8 \times 10^{-4}$  мкг, предельное разбавление 1:1250. Реакцию следует проводить в нейтральной или уксуснокислой среде (реактивный уранилацетат содержит в своем составе уксусную кислоту).

2. Дигидроантимонат калия  $KH_2SbO_4$  с катионом натрия в нейтральных и слабощелочных растворах образует белый кристаллический осадок  $NaH_2SbO_4$ :



С повышением температуры растворимость  $NaH_2SbO_4$  значительно увеличивается.

В разбавленных щелочах этот осадок не растворяется, а с минеральными кислотами вступает в химическое взаимодействие с образованием ортосурьмяной кислоты, которая тотчас же разлагается с выделением метасурьмяной кислоты в виде аморфного осадка:





Следовательно, в кислой среде открывать катионы натрия дигидроантимонатом калия нельзя, т. к. в этой среде образуется осадок даже в отсутствии ионов натрия:



Образующийся осадок имеет аморфное строение, однако по внешнему виду отличить его от кристаллического осадка довольно трудно. Таким образом, кислая среда всегда вызывает «переткрытие» катионов натрия (дигидроантимонатом калия), т. к. всякий кислый раствор, если он не содержит эти катионы, будет давать осадок. Катионы всех остальных аналитических групп (за исключением  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) в той или иной степени с дигидроантимонатом калия также образуют осадок: или в виде соответствующей соли ортосурьмяной кислоты, или же в виде  $\text{HSbO}_3$  за счет гидролиза их солей и создания тем самым кислой среды раствора.

Таким образом, при открытии катионов натрия дигидроантимонатом калия должны соблюдаться следующие условия:

- а) концентрация ионов натрия должна быть достаточно велика;
- б) производить эту реакцию следует на холоду;
- в) анализируемый раствор должен быть нейтральным или слабощелочным, но ни в коем случае не кислым;
- г) в нем должны отсутствовать почти все остальные катионы;
- д) следует перемешать содержимое пробирки стеклянной палочкой и слегка потереть ею стенки пробирки (для создания центров кристаллизации).

#### Реакции обнаружения катиона $\text{NH}_4^+$

1. Едкие щелочи –  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$  – вытесняют из раствора солей аммония газообразный аммиак при нагревании полученной смеси:  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .

Эта реакция очень специфична. Выделение аммиака обнаруживают по запаху или посинению лакмусовой бумаги, предварительно смоченной водой, которую удерживают над пробиркой, не касаясь ее стенок.

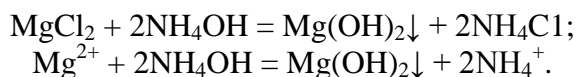
2. Реактив Несслера –  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  в присутствии  $\text{KOH}$  образует с ионами аммония характерный красно-бурый осадок:  $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{K}_2[\text{HgI}_4] + 4\text{KOH} = [\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{I}\downarrow + \text{KCl} + 7\text{KI} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Реакцию следует проводить с некоторым избытком реактива Несслера, т. к. при избытке солей аммония осадок не образуется (растворяется в избытке аммония).

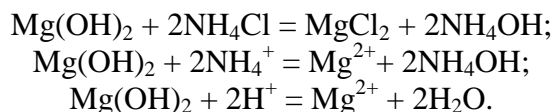
Реакция чувствительна и специфична. Однако нужно иметь в виду, что реактив Несслера в своем составе содержит щелочь ( $\text{KOH}$ ); большинство же катионов со щелочами дают нерастворимые в воде основания, и многие из них окрашены (например, гидроксид железа (III) – красно-бурого цвета).

#### Реакции обнаружения катиона магния $\text{Mg}^{2+}$

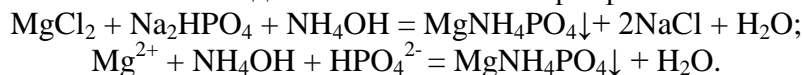
1. Гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  образует с растворами солей магния белый осадок гидроксида магния:



В присутствии солей аммония гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  не дает осадка с ионами магния  $\text{Mg}^{2+}$ . Это объясняется тем, что гидроксид магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  хорошо растворяется в избытке аммонийных солей и в растворах кислот:



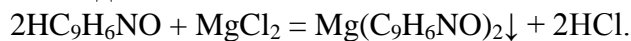
2. Гидрофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  осаждает из растворов солей магния белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата:



Присутствие в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  необходимо для того, чтобы при действии  $\text{NH}_4\text{OH}$  не образовался осадок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . При большом избытке хлорида аммония происходит растворение магний-аммоний фосфата. Выпадение осадка можно ускорить трением стеклянной палочки о стенки пробирки. Из разбавленных растворов осадок выпадает медленно. В таких случаях рекомен-

дуются выждать некоторое время. В отсутствие гидроксида аммония ион магния  $Mg^{2+}$  дает с гидрофосфатом натрия белый аморфный осадок  $MgHPO_4$ . Эта реакция является фармакопейной.

3. 8-оксихинолин в аммиачной среде (рН 9,5–12,7) образует с ионами магния  $Mg^{2+}$  зелено-вато-желтый кристаллический осадок оксихинолята магния:



### Лабораторная работа

#### “Систематический анализ смеси катионов первой группы ( $K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ , $Mg^{2+}$ )”

##### 1. Обнаружение $NH_4^+$

Начинать анализ смеси катионов первой группы следует с открытия иона  $NH_4^+$ , т. к. этот ион мешает открытию иона  $Na^+$ .

а) В пробирку наливают 1–2 мл раствора задачи и добавляют 1–2 мл раствора щелочи, затем осторожно нагревают. Едкие щелочи –  $NaOH$  или  $KOH$  – вытесняют из раствора солей аммония газообразный аммиак при нагревании полученной смеси:  $NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$ . Эта реакция очень специфична. Выделение аммиака обнаруживают по запаху или посинению лакмусовой бумаги, предварительно смоченной водой, которую удерживают над пробиркой, не касаясь ее стенок.

б) К 2–3 каплям реактива Несслера добавляют 1–2 капли исследуемого раствора. Появление красно-бурого осадка свидетельствует о присутствии в растворе иона  $NH_4^+$ . Если ионы аммония обнаружены, их необходимо удалить методом выпаривания, описанным выше. После этого следует проверить полноту удаления солей аммония. Для этого берут стеклянной палочкой крупинку сухого остатка (из тигля) и опускают эту крупинку в пробирку с 2–3 каплями дистиллированной воды. Добавляют к полученному раствору 2–3 капли реактива Несслера. Отсутствие красно-бурого осадка свидетельствует о том, что ионы аммония удалены. В противном случае тигель снова прокаливают и вновь делают испытание на присутствие солей аммония. Убедившись в полноте удаления солей аммония, тигель охлаждают, остаток растворяют в 5–6 каплях дистиллированной воды, тщательно перемешивают раствор стеклянной палочкой, переносят его в чистую пробирку, и приступают к реакциям обнаружения ионов калия и натрия.

##### 2. Реакции обнаружения иона $Na^+$

а) Реакцию проводят микрокристаллоскопически с помощью реактива калия дигидроантимоната, если нет мешающих ионов  $NH_4^+$  и  $Mg^{2+}$ ;

б). Для подтверждения наличия ионов натрия в растворе, можно провести реакцию окрашивания пламени спиртовки. Захватив ушком нихромовой проволоки каплю раствора или крупинку  $NaCl$ , вносят ее в пламя горелки. Появляется яркое желтое окрашивание, не исчезающее в течение 10–15 с. Такое же окрашивание появится, если чистую нихромовую проволоку протереть пальцами руки. Это объясняется тем, что соединения натрия имеются практически повсюду, в том числе и на коже рук.

##### 3. Обнаружение иона $K^+$

а) К раствору добавляют 2–3 капли  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  и перемешивают стеклянной палочкой раствор. Появление осадка указывает на присутствие ионов калия. Если ионы аммония предварительным испытанием не были обнаружены, то открытие иона калия производится в испытуемом растворе (в отдельной порции раствора в количестве 2–3 капель) без предварительного прокаливания. В присутствии ионов аммония пробирку ставят на 15–20 мин на водяную баню. Осадок с ионами аммония растворится. Желтый осадок  $K_2Na[Co(NO_2)_6]$  укажет на присутствие ионов калия.

б) Захватите ушком чистой прокаленной нихромовой проволоки крупинку  $KCl$  или каплю раствора этой соли и внесите ее в бесцветное пламя газовой горелки. Обратите внимание на окраску, которую приобретает пламя. Летучие соединения калия окрашивают бесцветное пламя спиртовки в красивый бледно-фиолетовый цвет. Если в растворе одновременно присутствуют ионы натрия, то окраска становится практически незаметной.

#### 4. Отделение и определение катионов $Mg^{2+}$

К осадку добавьте раствор хлорида аммония и перемешайте стеклянной палочкой. Гидроксид магния переходит в раствор. Осадок отделите центрифугированием и в прозрачном центрифугате определите ионы магния  $Mg^{2+}$  с помощью раствора гидрофосфата натрия. Выпадение белого кристаллического осадка свидетельствует о присутствии ионов магния  $Mg^{2+}$  в растворе.

Результаты по аналитическим реакциям запишите в соответствии с правилами оформления лабораторной работы.

### **Лабораторная работа**

#### **“Качественные реакции второй группы катионов ( $Ba^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ ).**

*Цель:* Провести общие и частные аналитические реакции катионов второй группы.

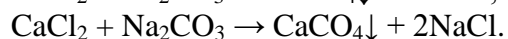
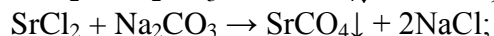
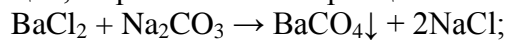
*Задачи:* а) изучить реакции, необходимые для обнаружения катионов второй аналитической группы по сульфидной классификации; б) ознакомиться с техникой проведения анализа раствора, в котором содержатся катионы второй аналитической группы; в) научиться проводить качественные реакции на определение катионов бария и кальция в водных растворах их солей.

*Материалы и оборудование:* водные растворы солей катионов бария и кальция; 0,1 н. растворы  $Na_2CO_3$  и  $(NH_4)_2CO_3$ , серной кислоты, растворы калия дихромата, аммония оксалата; дистиллированная вода; спиртовки; предметные стекла; пробирки для полумикроанализа; микроскоп; центрифуга.

#### **Общая характеристика группы**

Гидроксиды бария, кальция, стронция являются основаниями средней силы, и их растворимые соли, образованные сильными кислотами, гидролизу не подвергаются, за исключением солей кальция, которые частично гидролизуются. Хорошо растворимыми солями этих катионов являются хлориды, нитраты, ацетаты. Карбонаты, сульфаты, хроматы, оксалаты и фосфаты – труднорастворимые.

Групповым реактивом на катионы второй группы (по сульфидной классификации) является соли  $Na_2CO_3$  и  $(NH_4)_2CO_3$ . С катионами кальция, бария, стронция она образует белые кристаллические осадки карбонатов. Эти осадки практически нерастворимы в воде, в щелочах и кислотах. так,  $PP_{CaCO_3} = 5 \cdot 10^{-9}$ . Для проведения опыта берут три пробирки и в одну из них добавляют соль бария, в другую – соль кальция, в третью – соль стронция.

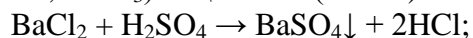


В каждую из пробирок добавляют 1–2 капли  $Na_2CO_3$  – и образуются соответствующие нерастворимые в воде карбонаты. Однако аммония карбонат подвержен гидролизу и также частично разлагается, а это препятствует полному осаждению катионов. Кроме того, под действием аммония карбоната частично осаждается ион магния, что затрудняет проведение реакций и требует добавления в раствор аммония хлорида, в котором магний карбонат растворяется.

#### **Реакции обнаружения катионов второй группы**

##### 1. Реакции осаждения ионов $Ba^{2+}$

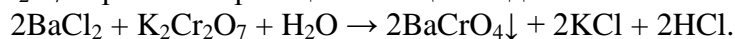
а) Взаимодействие ионов бария с раствором серной кислоты. В раствор, содержащий ионы  $Ba^{2+}$ , добавьте 0,1 М раствор серной кислоты. Наблюдайте выпадение белого мелкокристаллического осадка сульфата бария  $BaSO_4$ . Изучите растворимость  $BaSO_4$  в воде, в разбавленных растворах минеральных кислот ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ) и щелочей ( $NaOH$ ).



б) К 2–3 каплям испытуемого раствора добавляют 3–4 капли дихромата калия и 3–5 капель ацетата натрия. Если ионы бария присутствуют, образуется желтый кристаллический осадок. Если ионы бария обнаружены, их следует удалить, т. к. ионы бария мешают открытию ионов кальция, стронция. Дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  образует с ионами бария и стронция осадки – хроматы бария  $BaCrO_4$ , стронция  $SrCrO_4$  желтого цвета. Причиной того, что выпадает не бихромат,

а хромат бария, например, является следующее: в растворе  $K_2Cr_2O_7$  наряду с ионами  $Cr_2O_7^{2-}$  образуются и ионы  $CrO_4^{2-}$ :  $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2HCrO_4 = 2H^+ + 2CrO_4^{2-}$

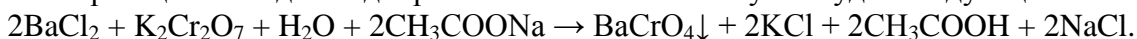
Концентрация ионов  $CrO_4^{2-}$  достаточна для того, чтобы  $PrBaCrO_4$  оказалась превышенным, чем достигается  $PrBaCr_2O_7$ . Уравнение реакции в общем виде:



Желтый осадок хромата бария растворим в минеральных кислотах ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ), но нерастворим в уксусной кислоте.

Продельывают опыт осаждения иона бария дихроматом калия с 2–3 каплями раствора соли бария, добавляя к нему 1–2 капли дихромата. Затем проверяют нерастворимость в уксусной кислоте и растворимость в минеральных кислотах. Так как осадок растворим в сильных кислотах, и при образовании же осадка образуется сильная кислота (см. уравнение реакции), то для полного осаждения нужно заменить сильную соляную кислоту уксусной. Для этого добавляют в раствор ацетат натрия.  $HCl + CH_3COONa \rightarrow CH_3COOH + NaCl$ .

Уравнение реакции осаждения дихроматом калия в этом случае будет следующим:



Второй катион этой группы – ион  $Ca^{2+}$  – осадка с дихроматом не дает, в чем необходимо убедиться на опыте, и поэтому реакция с дихроматом калия является для нее не только реакцией, используемой для обнаружения иона бария, но и применяется для отделения ионов бария от ионов кальция.

в) С гипсовой водой ионы бария реагируют с образованием белого мелкокристаллического осадка карбоната бария  $BaCO_3$ . Его свойства практически неотличимы от свойств карбоната кальция. Поэтому эту реакцию проводят редко.

г) Летучие соединения бария окрашивают бесцветное пламя в желто-зеленый цвет, однако эту реакцию редко применяют для обнаружения  $Ba^{2+}$ .

## 2. Реакции обнаружения иона $Ca^{2+}$

а) Оксалат аммония –  $(NH_4)_2C_2O_4$  с ионами кальция образует белый кристаллический осадок оксалата кальция.  $CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4 \downarrow + 2NH_4Cl$ .

Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ). Ионы бария, стронция дают с оксалатом аммония тоже белый кристаллический осадок, растворимый не только в минеральных кислотах, но и уксусной кислоте. Из этого следует, что обнаружить ион кальция с помощью оксалат-иона можно лишь в отсутствии ионов бария.

Продельывают опыты образования оксалатов кальция, бария, стронция, взяв по 2–3 капли солей кальция, бария, стронция и добавляя к ним по 1–2 капли солей оксалата аммония. Убеждаются в нерастворимости оксалата кальция в уксусной кислоте и растворимости оксалата бария и стронция в ней. Проверяют растворимость оксалатов кальция, бария и стронция в минеральных кислотах.

б). Микрорисаллоскопическая реакция.

Помещают на предметное стекло каплю раствора соли кальция и добавляют к ней каплю 2 н. раствора серной кислоты. Упаривают до появления каемки. После охлаждения рассматривают под микроскопом кристаллы в виде игл или пучков игл (рис. 3). Образование кристаллов сульфата кальция представлено следующим уравнением реакции:

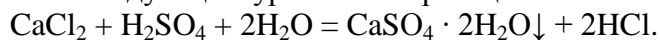


Рисунок 3 – Кристаллы гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

в) Кроме отмеченных выше общеполитических реакций, при помощи которых производится обнаружение катионов кальция из растворов его солей, эти катионы в отличие от катионов бария и стронция в присутствии  $\text{NH}_4$ -ионов при нагревании образуют белый, кристаллический осадок с гексацианоферратом (II) калия. Для этого к раствору, содержащему катионы кальция, приливают небольшое количества растворов  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , затем нагревают до кипения. Через несколько минут из раствора выпадает осадок двойной соли гексацианоферрата (II) кальция-аммония:  $\text{CaCl}_2 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow + 2\text{HCl}$ .

В уксусной кислоте этот осадок не растворяется. Однако указанная реакция недостаточно чувствительна; кроме того, катионы бария при высокой их концентрации с гексацианоферратом (II) калия также образуют аналогичный осадок. Все катионы остальных аналитических групп (за исключением первой) также образуют осадки с этим реактивом (табл. 1.5).

**Таблица 1.5 – Предельная открываемая концентрация катионов группы серной кислоты в реакциях с различными реактивами (в мг/л)**

Реактивы	Катионы		
	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
1. Разбавленная $\text{H}_2\text{SO}_4$ и ее соли (групповой реактив)	Белый осадок $\text{BaSO}_4$ 1,5	Белый осадок $\text{SrSO}_4$ 45,0	Белый осадок $\text{CaSO}_4$ 320
2. Насыщенный раствор $\text{CaSO}_4$ (гипсовая вода)	Белый осадок $\text{BaSO}_4$ выпадает сразу 1,5	Белый осадок $\text{SrSO}_4$ выпадает медленно и при нагревании. 45,0	
3. $\text{Na}_2\text{CO}_3$ и другие растворимые углекислые соли	Белый осадок $\text{BaCO}_3$ 12,5	Белый осадок $\text{SrCO}_3$ 6,9	Белый осадок $\text{CaCO}_3$ 3,0
4. $\text{K}_2\text{CrO}_4$ в нейтральной среде.	Желтый осадок $\text{BaCrO}_4$ 2,2	Желтый осадок $\text{SrCrO}_4$ 36,0	
5. $\text{K}_2\text{CrO}_4$ в присутствии уксусной кислоты	Желтый осадок $\text{BaCrO}_4$ 2,2		
6. $\text{K}_2\text{CrO}_4$ в присутствии уксуснокислого натрия.	Желтый осадок $\text{BaCrO}_4$ 2,2		
7. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Белый осадок $\text{BaC}_2\text{O}_4$ 55,0	Белый осадок $\text{SrC}_2\text{O}_4$ 22,0	Белый осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4$ 2,2
8. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии $\text{NH}_4\text{Cl}$ (при нагревании)	250		Белый осадок $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
9. Окрашивание пламени	Зеленое	Карминово-красное (яркое)	Кирпично-красное (бледное)

### Лабораторная работа “Качественные реакции анионов”

*Цель:* Анализ качественных реакций анионов в растворе.

*Задачи:* а) изучить реакции, необходимые для обнаружения анионов в исследуемом растворе; б) ознакомиться с техникой проведения систематического анализа раствора, в котором содержатся смесь анионов трех групп; в) научиться доказывать содержание отдельных анионов в водном растворе их солей.

*Материалы и оборудование:* водный раствор смеси солей анионов; растворы реактивов, необходимые для проведения систематического анализа; дистиллированная вода; спиртовки; предметные стекла; пробирки для полумикроанализа; микроскоп; центрифуга, водяная баня.

Анионы разделены на три аналитические группы по растворимости бариевых и серебряных солей (таблица 1).

**Таблица 1. Растворимость бариевых и серебряных солей**

№ аналитической группы	Анионы, образующие группу	Краткая характеристика группы	Групповой реагент и условия его применения
1	Сульфат-ион, карбонат-ион, фосфат-ион, силикат, борат-ионы и другие	Бариевые соли малорастворимы в воде, но растворяются в разбавленных кислотах (за исключением сульфата бария)	Хлорид бария в нейтральной или слабощелочной среде
2	Хлорид-ион, бромид-ион, иодид-ион и другие	Серебряные соли малорастворимы в воде и в азотной кислоте	Нитрат серебра в присутствии азотной кислоты
3	Нитрат-ион, нитрит-ион и другие	Бариевые и серебряные соли растворимы в воде	Группового реагента нет

Многие анионы обнаруживают с помощью реакций, которые уже использовались для обнаружения катионов. Однако анализ смеси анионов имеет свои особенности, так как, в отличие от катионов, анионы обычно не мешают обнаружению друг друга. Большинство их обнаруживают дробным методом в отдельных порциях анализируемого раствора. К систематическому же анализу прибегают в наиболее сложных случаях, например, когда в растворе присутствуют анионы – восстановители или окислители.

Многие анионы обнаруживают дробным методом в отдельных порциях раствора; строгая последовательность операций при этом не обязательна. К реакциям же отделения прибегают лишь в тех немногих случаях, когда в растворе могут одновременно присутствовать хлорид-, бромид- и иодид-анионы (или сульфат-, сульфит-, сульфид- и тиосульфат-ионы).

Обычно анализ начинают с предварительных испытаний, позволяющих установить отсутствие некоторых ионов. Затем обнаруживают отдельные анионы, которые могут присутствовать в растворе.

*Испытание реакции раствора.* Кислая реакция исследуемого раствора указывает на отсутствие анионов летучих и неустойчивых кислот, например карбонат-иона.

*Проба на присутствие анионов 1-й группы и обнаружение сульфат-иона*

Если раствор кислый, его нейтрализуют гидроксидом бария. К 3–4 каплям нейтрального или слабощелочного раствора прибавляют 2–3 капли хлорида бария, то есть группового реагента. Появление осадка указывает на присутствие анионов 1-й группы, а нерастворимость его в 2 н. соляной кислоте – на присутствие сульфат-анионов.

*Проба на присутствие анионов 2-й группы и их обнаружение*

К 2–3 каплям анализируемого раствора добавляют 3–4 капли нитрата серебра – группового реактива на 2-ю группу. Если полученный осадок не растворяется в 2 н. азотной кислоте, это является подтверждением присутствия анионов 2-й группы.

Осаждают анионы 2-й группы раствором нитрата серебра, отделяют центрифугированием и промывают осадок. Используют его для обнаружения хлорид-, бромид- и иодид-ионов.

Прибавляют к осадку 20–30 капель 12%-ного раствора карбоната аммония и взбалтывают в течение 1 мин. При этом хлорид серебра растворяется с получением  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ , но только частично, а бромид и иодид серебра остаются в осадке.

Центрифугированием отделяют осадок. Центрифугат сливают с осадка и добавляют к нему несколько капель азотной кислоты. Появление мути в растворе указывает на присутствие хлорид-иона.

Осадок, полученный после центрифугирования, не выбрасывают, а промывают и исследуют, как описано ниже.

К осадку добавляют 5–6 капель воды, немного цинковой пыли, перемешивают палочкой в течение 1 мин. Затем осадок (свободное серебро и избыток цинка) отделяют центрифугированием и отбрасывают. 2–3 капли полученного центрифугата подкисляют 2 н. серной кислотой и обнаруживают иодид- и бромид-ионы действием хлорной воды в присутствии бензола (бензина).

#### ***Обнаружение отдельных анионов***

##### ***Обнаружение карбонат-ионов***

6–8 капель анализируемого раствора помещают в пробирку прибора для обнаружения газов и приливают 6–8 капель 2 н. соляной кислоты. Появление мути указывает на присутствие в растворе карбонат-ионов.

##### ***Обнаружение фосфат-ионов***

К 3 каплям анализируемого раствора прибавляют избыток молибденовой жидкости, нагревают на бане и дают постоять. В присутствии фосфат-ионов выпадает желтый осадок фосфомолибдата аммония.

##### ***Обнаружение силикат-иона***

К 3 каплям анализируемого раствора приливают 2 капли 2 н. раствора гидроксида аммония, 3 капли насыщенного раствора хлорида аммония и нагревают на бане в течение 2–3 мин. Выпадение белого студневидного осадка кремниевых кислот указывает на присутствие в растворе силикат-анионов.

##### ***Обнаружение нитрат-ионов***

На часовое стекло помещают 2–3 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте, вносят в него стеклянной палочкой немного анализируемого раствора и перемешивают. В присутствии нитрат-иона появляется синее окрашивание.

##### ***Обнаружение борат-ионов***

Берут в тигель 5–6 капель анализируемого раствора, выпаривают досуха, дают остыть, приливают 2–3 капли концентрированной серной кислоты и немного этилового спирта. Поджигают смесь. В присутствии иона  $\text{BO}_2$  пламя окрашивается в зеленый цвет.

*Задание 1.* Вам выдан водный раствор, содержащий смесь анионов трех аналитических групп. Проведите систематический анализ этого раствора согласно предложенной методике и определите, какие анионы находятся в растворе.

#### **Обнаружение анионов в сухом веществе**

Иногда обнаружение анионов требует специальной подготовки сухого вещества; беспрепятственное обнаружение возможно лишь в присутствии катионов калия, натрия и аммония. Что же касается катионов 2–5-й групп вместе с магнием (II), то они мешают обнаружению анионов (дают осадки, проявляют окислительно-восстановительные свойства и т. п.). Чтобы удалить катионы «тяжелых металлов» и перевести все соли в натриевые, анализируемое вещество необходимо прокипятить с карбонатом натрия.

Около 0,1 г сухого вещества смешивают в тигле с 0,4 г карбоната натрия, приливают 50–60 капель воды и кипятят 5 мин, добавляя воду взамен испарившейся. Затем содержимое тигля переносят в центрифужную пробирку, центрифугируют и отделяют осадок. Полученный центрифугат называют содовой вытяжкой. В ней и обнаруживают анионы 1–3-й групп, нейтрализовав содовую вытяжку уксусной кислотой для удаления избытка карбоната натрия.

Анализ содовой вытяжки начинают с проб на анионы 1-й и 2-й групп в отдельных порциях раствора. Поскольку карбонат-ион был введен при получении вытяжки, его обнаруживают в части сухого вещества действием соляной кислоты.

Выполнив анализ, делают вывод о солевом составе образца. Если были открыты катионы натрия, калия, аммония и нитрат-анион, то образец представляет собой смесь натриевой, калийной и аммонийной селитры. Если же был обнаружен катион калия, а также сульфат- и нитрат-анионы, то сухое вещество представляет собой смесь сульфата калия и калийной селитры.

## ЛЕКЦИЯ № 2” Гравиметрический анализ”

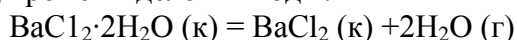
План:

1. Сущность гравиметрического анализа.
2. Осаждаемая форма (осадок, форма осаждения). Требования. Промывание осадков.
3. Гравиметрическая (весовая) форма. Требования.
4. Посуда и оборудование в гравиметрическом анализе.
5. Техника выполнения операций в гравиметрическом анализе.
6. Расчеты в гравиметрическом анализе.
7. Примеры гравиметрических определений

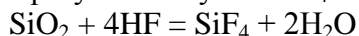
### 1. Сущность гравиметрического анализа.

**Гравиметрический анализ** основан на определении массы вещества.

В ходе гравиметрического анализа определяемое вещество или отгоняется в виде какого-либо летучего соединения (метод отгонки), или осаждается из раствора в виде малорастворимого соединения (метод осаждения). Методом отгонки определяют, например, содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах, если вещество при нагревании не претерпевает других химических изменений, кроме выделения воды:



Для определения содержания  $\text{SiO}_2$  часто используют реакцию с фтороводородной (плавиковой) кислотой, в результате которой образуется летучий  $\text{SiF}_4$ :



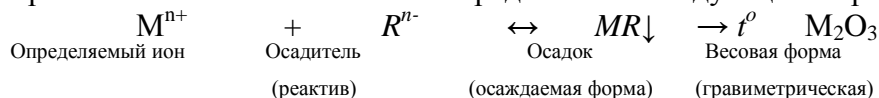
Метод отгонки применяют также при анализе карбонатов, некоторых нитратов и других соединений, образующих летучие продукты реакции. Содержание анализируемого компонента определяют по изменению массы вещества в результате термической обработки (обычно, уменьшению) или по увеличению массы поглотителя газообразных продуктов реакции.

Методы осаждения применяются более широко и их практическое значение намного больше, чем методов отгонки.

Гравиметрический анализ по методу осаждения основан на том, что к раствору определяемого вещества прибавляют раствор осадителя и выделяют определяемый компонент в виде труднорастворимого (практически нерастворимого) соединения - осадка. Массу осадка после высушивания или прокаливания взвешивают на аналитических весах. По результатам взвешивания конечного продукта вычисляют содержание определяемого компонента.

При прокаливании осадок может превращаться в соединение другого состава. Например, ион железа  $\text{Fe}^{3+}$  осаждают раствором аммиака и получают осадок гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . При прокаливании осадок превращается в оксид железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который взвешивают.

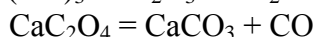
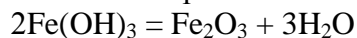
В гравиметрическом анализе различают осадок (осаждаемая форма) и весовую (гравиметрическую) форму, которые по химическому составу не всегда совпадают между собой. Общая схема гравиметрического анализа может быть представлена следующим образом:



Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется **формой осаждения**.

Например, при осаждении сульфата формой осаждения является  $\text{BaSO}_4$ , при осаждении железа (III) — соответствующий гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . После фильтрования и промывания осадок высушивают или прокаливают до постоянной массы и взвешивают.

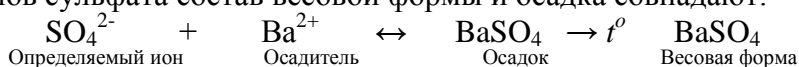
Соединение, в виде которого производят взвешивание, называют **гравиметрической (весовой) формой**. При высушивании и прокаливании осадков могут происходить химические процессы, например:



Гравиметрическая форма по составу может отличаться от формы осаждения. Нередко, однако, форма осаждения и гравиметрическая форма совпадают, как это видно на примере  $\text{BaSO}_4$ .



Иногда осадок и весовая форма представляют собой одно и то же соединение. Например, при определении ионов сульфата состав весовой формы и осадка совпадают:



## 2. Форма осаждения

В качестве формы осаждения в гравиметрическом анализе можно использовать далеко не любой осадок. В гравиметрическом анализе к осадкам предъявляется *ряд требований*.

1. Осадок должен обладать очень малой растворимостью. Растворимость осадка не должна превышать  $10^{-6}$  г в 1 л раствора. Это означает, что после осаждения в исследуемом объеме раствора должно оставаться после упаривания такое количество данного соединения, которое нельзя уже обнаружить при взвешивании на обычных аналитических весах, чувствительность которых составляет  $\pm 0,0001$  г.

2. Осадок по возможности должен быть крупнокристаллическим. Крупнокристаллические осадки имеют меньшую общую поверхность и поэтому посторонние вещества адсорбируются мало и легче отмываются при промывании осадка. Кроме того, крупнокристаллические осадки быстро фильтруются. Мелкокристаллические осадки в отличие от крупнокристаллических легко проходят через поры фильтра. Аморфные осадки типа  $\text{Al}(\text{OH})_3$  легко адсорбируют посторонние вещества и очень медленно фильтруются.

3. Осадок должен легко и полностью превращаться в гравиметрическую форму.

В полной мере всем требованиям ни один из осадков не удовлетворяет. Однако, основываясь на общетеоретических представлениях о свойствах растворов и осадков и опираясь на громадный практический опыт аналитической химии, можно предусмотреть и создать такие условия осаждения, при которых предъявляемые требования будут удовлетворены в максимально возможной степени.

Решающее влияние на полноту осаждения и свойства осадков оказывают следующие условия: 1) концентрация (количество) осадителя; 2) температура; 3) концентрация посторонних солей.

**Полнота осаждения.** Выясним, при каких условиях будут выполнены основные требования, предъявляемые к форме осаждения. Пусть, например,  $\text{SO}_4^{2-}$  осаждается ионами  $\text{Ba}^{2+}$  в виде  $\text{BaSO}_4$ . Концентрация ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в растворе над осадком будут определяться *константой растворимости*  $K_s$  (произведением растворимости):  $\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$

Требование полноты осаждения сульфата вовсе не означает, что концентрация сульфат-иона в растворе после осаждения должна быть равна нулю, так как константа растворимости  $K_s$  (ПР) – величина конечная. Обычно осаждение считают полным, если в растворе остается масса вещества, меньшая чувствительности аналитических весов, т. е. меньше, чем 1,0-10 г. Это значение не превышает погрешности взвешивания и, таким образом, не может изменить показаний аналитических весов. Если молярную массу осаждаемого соединения принять равной 100 г/моль и объем раствора 1 л, то молярная концентрация осаждаемого вещества в растворе над осадком составит  $1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Это значение часто принимают как количественный критерий полноты осаждения. Найдем, при какой концентрации ионов  $\text{Ba}^{2+}$  сульфат будет полностью осажден из раствора, если условием полноты осаждения считать  $[\text{SO}_4^{2-}] \leq 1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Подставляем это значение в выражение произведения растворимости:

$$[\text{Ba}^{2+}] > \frac{\text{ПР}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-6}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Коэффициенты активности для простоты расчета принимаются равными 1. Численное значение  $1,0 \cdot 10^{-4}$  характеризует равновесную концентрацию ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в растворе после осаждения и не включает то количество вещества бария, которое было израсходовано на образование осадка.

Константа растворимости  $K_s$  (ПР) зависит от температуры. Процесс растворения малорастворимой соли обычно эндотермичен, т. е.  $\Delta H > 0$ , и, следовательно, с ростом температуры кон-

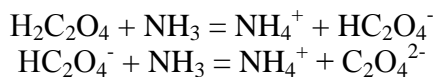
станта растворимости растет. Таким образом, с точки зрения полноты осаждения низкая температура является благоприятным условием. Следует, однако, заметить, что при очень малых значениях ПР, какими, например, характеризуются гидроксиды железа или алюминия, влияние температуры на полноту осаждения оказывается практически несущественным, так как полнота осаждения достигается при всех температурах.

Таким образом, для достижения полноты осаждения *необходим избыток осадителя и нежелательны посторонние электролиты*, вызывающие уменьшение коэффициентов активности и, как следствие, возрастание растворимости осадка. Однако чрезмерно большой избыток осадителя также нежелателен, так как это может привести к частичному растворению осадка за счет комплексообразования и солевого эффекта: кроме того, *избыток осадителя увеличивает загрязнение осадка вследствие соосаждения*. В практических условиях берется некоторый заведомый избыток осадителя, предусмотренный в аналитических прописях, и, кроме того, полнота осаждения обычно контролируется добавлением небольшого количества осадителя в прозрачный раствор над отстоявшимся осадком до фильтрования.

**Чистота осадка.** Образование осадков является сложным физико-химическим процессом, закономерности протекания которого раскрыты не полностью. Образование незагрязненных крупнокристаллических осадков является необходимым условием получения точных результатов в гравиметрическом анализе. *Крупнокристаллические осадки получаются более чистыми*, чем мелкокристаллические или аморфные, так как имеют менее развитую поверхность и поэтому адсорбируют меньше примесей и, кроме того, крупнокристаллические осадки *легко фильтруются*. Мелкокристаллические осадки могут забивать поры фильтра, и тогда скорость фильтрования падает практически до нуля. Таким образом, для получения чистых, легко фильтрующихся осадков необходимо предусмотреть условия осаждения, при которых образуются крупные кристаллы.

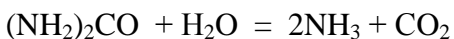
Образование осадка начинается с формирования зародышей или центров кристаллизации – мельчайших образований по размерам, сравнимых с размерами молекул или несколько большими. Рост этих образований в растворе приводит к появлению более крупных частиц, которые и выпадают в осадок. Таким образом, *на размер кристаллов оказывают влияние относительные скорости двух основных процессов: скорость образования центров кристаллизации и скорость роста кристаллов*. При небольшой скорости образования центров кристаллизации по сравнению со скоростью роста кристаллов в растворе будет происходить образование небольшого числа крупных кристаллов. Если же скорость образования центров кристаллизации будет превышать скорость роста кристаллов, в растворе образуется большое число мелких кристаллов.

Осаждение в количественном анализе почти всегда ведут из кислых растворов. Осадителями часто являются анионы слабых кислот, концентрацию которых можно регулировать изменением рН раствора. Так, например, если в подкисленный раствор соли кальция ввести щавелевую кислоту, то никакого осадка не выпадает, так как концентрация оксалат-иона  $C_2O_4^{2-}$  в кислом растворе недостаточна для достижения константы растворимости  $K_s$  (ПР) оксалата кальция. При добавлении в этот раствор аммиака кислотность уменьшится и концентрация  $C_2O_4^{2-}$ -ионов увеличится:



При некотором значении рН будет достигнуто произведение растворимости  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  и начнется выпадение осадка. Так как в этих условиях растворимость соли довольно высока, относительное пересыщение будет небольшим и осадок будет крупнокристаллическим. В конце осаждения в раствор добавляют избыток аммиака и добиваются полноты осаждения.

Еще более *эффективным приемом* равномерного введения небольших концентраций осадителя является *осаждение из гомогенного раствора* (гомогенное осаждение), или *метод возникающих реактивов*. В этом методе осадитель образуется в результате гидролиза специально введенного реагента в анализируемом растворе. Например, при осаждении оксалата кальция в кислый раствор, содержащий ионы  $Ca^{2+}$  и щавелевую кислоту, вводят карбамид, который при нагревании медленно гидролизуеться:



Образующийся аммиак уменьшает кислотность раствора, что приводит к медленному увеличению концентрации  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов и, как следствие, к осаждению крупнокристаллического осадка оксалата кальция. Сульфат-ион в растворе по этому методу получают при гидролизе диметил- или диэтилсульфата:



Однако растворимость некоторых осадков бывает настолько малой, что ее не удастся повысить до значений, которые могли бы привести к уменьшению числа центров кристаллизации в растворе. К таким соединениям относятся, например, гидроксиды алюминия, железа и др. Эти осадки не удастся получить в виде крупнокристаллических, и они всегда осаждаются как мелкокристаллические или аморфные. *Легко фильтрующиеся аморфные осадки получают при сливании концентрированных растворов и последующем разбавлении раствора с осадком перед фильтрованием.*

**Основными причинами, вызывающими загрязнение осадков, являются процессы адсорбции и окклюзии.** Чем мельче кристаллы осадка, тем больше их суммарная поверхность и тем большее число ионов будет на них адсорбировано. С этой точки зрения в гравиметрическом анализе более предпочтительными являются крупнокристаллические, а не аморфные осадки с сильно развитой поверхностью. На состояние и сдвиг адсорбционного равновесия влияют температура раствора и природа адсорбирующегося иона. *При повышении температуры адсорбция уменьшается, что приводит к получению более чистых осадков.*

Исследования показали, что в первую очередь на осадке адсорбируются ионы, входящие в состав осадка. При адсорбции на ионном кристалле проявляются также некоторые другие закономерности. Из двух ионов с одинаковым зарядом преимущественно адсорбируется ион, концентрация которого больше, а при одинаковой концентрации и разных зарядах преимущественно адсорбируется ион с более высоким зарядом. Из ионов с одинаковыми зарядами и концентрациями в первую очередь адсорбируется ион, который образует наименее растворимое или наименее диссоциирующее соединение с ионами осадка. *Например, для осаждения  $\text{SO}_4^{2-}$  берут  $\text{BaCl}_2$ , а не  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , потому что нитрат бария менее растворим и менее диссоциирован, чем хлорид, и, кроме того, нитрат с сульфатом бария образует твердые растворы, а хлорид не образует.* Последняя особенность является решающей при выборе хлорида бария в качестве осадителя сульфат-ионов. Использование для этой цели  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  приводит к получению завышенных результатов.

Высказанные соображения показывают, что для получения чистых осадков *осаждение необходимо проводить из горячих растворов небольшим избытком осадителя в присутствии аммонийных солей. Добавление солей аммония, как и других электролитов, предотвращает образование коллоидных растворов*, но соли аммония предпочтительнее потому, что при последующем прокаливании осадка они, образуя летучие продукты и, таким образом, их адсорбция на осадке не будет вызывать погрешности анализа.

*Для уменьшения загрязнения, за счет соосаждения часто применяют настаивание;* кристаллический осадок вместе с маточным раствором выдерживают более или менее длительное время, в течение которого в системе раствор — осадок протекают сложные физико-химические процессы, называемые старением осадка. Длительность старения или созревания различных осадков колеблется в очень широких пределах (от 0,5 до 10...20 ч), а нередко раствор с осадком рекомендуется оставить на ночь. В процессе старения происходит рекристаллизация первичных частиц, растворение мелких и рост крупных кристаллов, поскольку растворимость кристаллов с уменьшением их размера увеличивается. При этом протекает также обменная адсорбция, сущность которой заключается в замене ионов, не удаляющихся при прокаливании осадка, на ионы удаляющиеся, большей частью на ионы аммония, соли которых при прокаливании образуют газообразные продукты разложения и таким образом не вносят погрешности при взвешивании осадка. Во многих аналитических прописях рекомендуется проводить осаждение в присутствии солей аммония. Одной из основных причин такой рекомендации является создание условий для обменной адсорбции, т. е. для замены адсорбированных ионов на ионы аммония.

Наиболее радикальным средством борьбы с загрязнением осадка является *переосаждение, или повторное осаждение*. Для этого осадок фильтруют, промывают на фильтре, растворяют в кислоте и снова осаждают. Содержание примесей в полученном таким образом осадке резко снижается. Сопоставление условий, при которых достигается полнота осаждения и получается крупнокристаллический чистый осадок, показывает, что на первый взгляд они довольно противоречивы. Для достижения полноты осаждения нужна низкая температура (чтобы понизить ПР), а для получения чистых, легко фильтрующихся крупнокристаллических осадков необходимо вести осаждение из горячих растворов. Для полноты осаждения требуется избыток осадителя, а для получения чистых крупнокристаллических осадков следует ограничиваться минимальным количеством осадителя и т. д. Противоречия здесь чисто кажущиеся. Требования, относящиеся к образованию чистых крупнокристаллических осадков (горячие растворы, концентрация осадителя и т. д.), соблюдаются в начале осаждения, когда идет формирование кристаллов, а для обеспечения полноты осаждения в конце процесса следует добавить избыток осадителя. Конкретные рекомендации о количестве осадителя и других условиях осаждения обычно указываются в аналитических прописях.

Следует различать условия осаждения кристаллических и аморфных осадков. В случае образования кристаллических осадков их осаждение проводят из сильно разбавленных растворов разбавленным раствором осадителя, который прибавляют по каплям в начале осаждения. Осаждение ведут из горячих растворов, и для образования крупных кристаллов раствор медленно охлаждается до комнатной температуры.

Осаждение аморфных осадков также ведут из горячих растворов, но при быстром добавлении концентрированного раствора осадителя. Для укрупнения коллоидных частиц добавляют электролиты, и фильтрование осадка проводят сразу из горячих растворов. Необходимо проверять полноту осаждения, добавив после образования осадка по стенке стакана 1-2 капли раствора осадителя. Отсутствие помутнения в месте падения капель указывает на полноту осаждения.

**Промывание осадков.** *Крупнокристаллические легко фильтрующиеся осадки промывают непосредственно на фильтре. Аморфные студенистые осадки обычно перед перенесением на фильтр промывают декантацией*, сливая прозрачную жидкость над осадком через фильтр и снова взмучивая осадок промывной жидкостью и опять ее сливая. Промывание декантацией часто применяют при переосаждении. При этом первичный осадок совсем не переносят на фильтр, а после промывания декантацией растворяют и переосаждают, не забывая, разумеется, и ту небольшую массу осадка, которая могла оказаться на фильтре при промывании декантацией.

Осадок на фильтре промывают небольшими порциями промывной жидкости, так как при одном и том же общем объеме промывных вод многократная промывка небольшими порциями является более эффективной, чем при меньшем числе раз большими порциями жидкости.

В качестве промывной жидкости только в редких случаях применяют воду. Обычно берут раствор соли аммония, имеющей общий ион с осадком, разбавленный раствор аммиака или азотной кислоты или какого-либо другого электролита. *При выборе промывной жидкости учитываются растворимость осадка, возможность гидролиза при промывании и склонность осадка к пептизации. Чтобы уменьшить потери при промывании осадка за счет растворимости, в промывную жидкость вводят электролит, имеющий общий ион с осадком.* По правилу ПР присутствие в растворе общего иона будет понижать растворимость осадка. Гидролизующиеся осадки промывают раствором реагента, подавляющего гидролиз, или неводным растворителем (часто спиртом), а склонные к пептизации осадки - раствором соли аммония или другого подходящего электролита. В качестве промывной жидкости иногда применяют насыщенный раствор соединения, выделенного в осадок. Например, осадок  $PbSO_4$  промывают насыщенным раствором этого соединения.

### 3. Гравиметрическая форма

На заключительной стадии анализа осадок (форму осаждения) после фильтрования и промывания высушивают или прокаливают и получают в результате такой термической обработки гравиметрическую форму — соединение, пригодное для взвешивания. Высушивание или прокаливание осадка продолжают до тех пор, пока его масса не станет постоянной, что обычно рас-

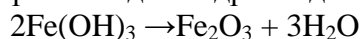
считается как критерий достигнутой полноты превращения формы осаждения в гравиметрическую форму определяемого компонента, к которой также предъявляется ряд требований.

1. Гравиметрическая форма должна соответствовать определенной химической формуле, так как только тогда можно рассчитать содержание анализируемого компонента в пробе.

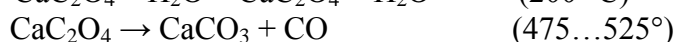
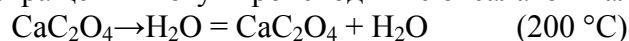
2. Гравиметрическая форма на воздухе при обычной температуре должна оставаться устойчивой, т.е. не быть гигроскопичной и не реагировать с другими компонентами окружающего воздуха. Кроме того, она не должна изменяться при более высоких температурах (от 600 до 1000 °С).

3. Относительная молекулярная масса гравиметрической формы должна быть по возможности большей, а содержание определяемого элемента в ней - возможно меньшим. В этом случае относительная погрешность определения в меньшей степени влияет на результаты анализа.

В зависимости от физико-химических свойств осадка при прокаливании он остается неизменным или претерпевает существенные химические превращения. Неизменным при прокаливании остается, например, сульфат бария. Осадок гидроксида железа переходит в оксид:



Еще более сложные превращения могут происходить с оксалатом кальция:



В зависимости от температуры прокаливании можно получить  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{CaO}$  или их смесь. Если в результате прокаливании будет получена смесь  $\text{CaCO}_3 + \text{CaO}$  с неизвестным соотношением компонентов, то расчет результата анализа по массе осадка будет невозможен. Отсюда вытекает главное требование к гравиметрической форме: необходимость точного соответствия её состава определенной химической формуле, так как только тогда по массе осадка можно рассчитать содержание анализируемого компонента в пробе. Гравиметрический анализ является одним из наиболее старых и наиболее точных методов анализа. Гравиметрические методы применяют при анализе фармацевтических препаратов, таких, как сульфат натрия, сульфат хинина, хлоргидрат хинина, гидробромид тиамин и др. Наиболее часто методы гравиметрического анализа используют при определении количеств летучих веществ, воды и зольности препаратов. Применение гравиметрического метода ограничивается растворимостью осадка и чувствительностью аналитических весов, а также длительностью проведения анализа, что является основным недостатком метода.

#### 4. Посуда и оборудование в гравиметрическом анализе

В гравиметрическом анализе для проведения количественных определений применяют следующее оборудование и химическую посуду.

1. **Химические колбы и стаканы.** Используются тонкостенные химические колбы и стаканы с целью быстрого нагревания или охлаждения растворов (рис.2.1).

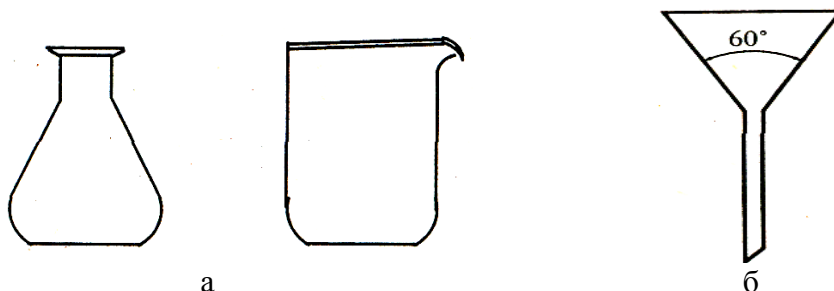


Рис. 2.1 Колба коническая (а) и стакан (б) воронка

В гравиметрическом анализе используются стаканы емкостью 100, 200 и 400 мл для осаждения из растворов. Химические колбы и стаканы нельзя непосредственно нагревать на открытом пламени горелки. Их нагревают, ставя на металлическую асбестированную сетку.

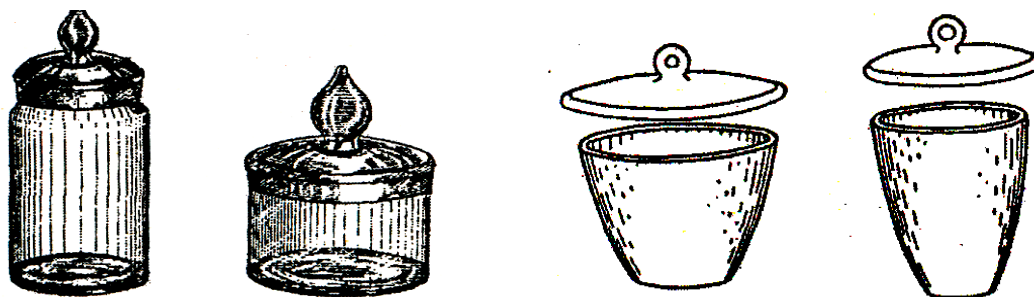
2. **Часовые стекла** применяют для взятия навески или накрывают стаканы и колбы.

3. **Воронки** применяют для фильтрования и промывания осадков.

4. **Промывалка** применяется для смывания осадка со стенок стакана, часового стекла, фильтра, бюкса.

5. **Стеклянные палочки** применяют для перемешивания жидкости, для перенесения жидкости при фильтровании.

6. **Бюксы** представляют собой маленькие стаканчики с шлифованной стеклянной крышкой (рис.2.2).



Бюксы

Фарфоровые тигли

**Рис. 2.2. Бюксы и фарфоровые тигли.**

Применяются для определения влажности веществ, а также для взвешивания твердых и жидких веществ.

7. **Фарфоровые тигли** употребляют для прокаливания осадков. Наиболее удобны низкие тигли с широким дном. Для очистки тиглей от плотно приставших к ним осадков рекомендуется налить в него концентрированный раствор азотной или соляной кислоты и осторожно нагреть под тягой. Если тигель не отмывается, то используют смесь из трех частей соляной кислоты и одной части азотной (царская водка). Тигель нельзя применять для точных аналитических работ, если его не удастся очистить от осадков. Новый тигель перед применением всегда прокаливают в муфельной печи несколько часов до постоянной массы. Надписи на тиглях делают на дне с внешней стороны с помощью насыщенного раствора хлорида железа (III) и затем прокаливают несколько минут для закрепления надписей. В фарфоровых тиглях нельзя сплавлять вещества с карбонатом натрия и щелочами, проводить работу с плавиковой кислотой. В этом случае их заменяют платиновыми.

8. **Тигельные щипцы.** Тигли переносят специальными щипцами, имеющими плоские, загнутые вверх концы. Перед употреблением щипцов концы их прокаливают на газовой горелке. Тигель захватывают щипцами за края, а не обхватывают его (рис.13.3).

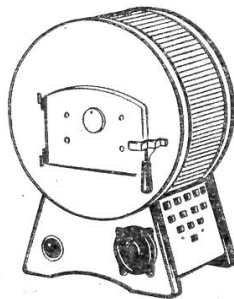


**Рис. 2.3. Тигельные ножницы и эксикатор.**

9. **Эксикаторы.** Эксикаторы служат для хранения веществ, которые могут поглощать влагу из воздуха. Тигли или бюксы с высушенными или прокаленными веществами охлаждают в эксикаторах до комнатной температуры. Эксикатор представляет собой толстостенный стеклянный сосуд с шлифованной плотно закрывающейся крышкой. Между верхней и нижней частью эксикатора расположен фарфоровый вкладыш с отверстиями, на котором размещают бюксы и тигли. На дно эксикатора помещают вещества, хорошо поглощающие влагу: прокаленный хлорид кальция, оксид фосфора (V) или концентрированную серную кислоту (рис.13.3)..

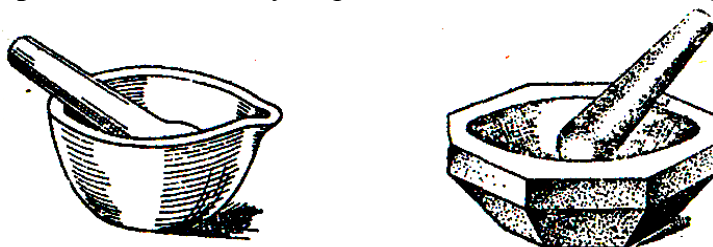
**10. Электрические сушильные шкафы** применяются для сушки химической посуды, осадков или образцов анализируемого вещества. Температура в них регулируется автоматически в пределах 20-250 °С.

**11. Электрические муфельные печи** служат для прокаливания осадков в тиглях. В этих печах может быть достигнута температура от **800** до **1200** °С(рис.2.4).



**Рис. 2.4. Электрическая муфельная печь**

**12. Ступки фарфоровые и агатовые** употребляют для измельчения проб (рис.2.5)..



**Рис.2.5. Фарфоровая ступка с пестиком и агатовая ступка с пестиком**

Ступку заполняют веществом не больше чем на 1/3 объема. Осторожными ударами пестика разбивают крупные куски вещества, доводя их до размеров горошины, затем медленно растирают круговыми движениями. По мере измельчения скорость движения пестика увеличивают, но таким образом, чтобы частицы вещества не выбрасывались из ступки.

### **5.Техника выполнения операций в гравиметрическом анализе**

**1. Отбор средней пробы.** Отобранный образец измельчают в ступке, перемешивают и берут навеску для анализа.

**2. Взвешивание.** На технических весах взвешивают ориентировочно необходимую массу вещества, которую уточняют на аналитических весах. Навеску взвешивают на часовом стекле или в бюксе и высыпают в стакан. Определяют массу пустого часового стекла и бюкса или по разности масс заполненной и пустой посуды определяют величину навески.

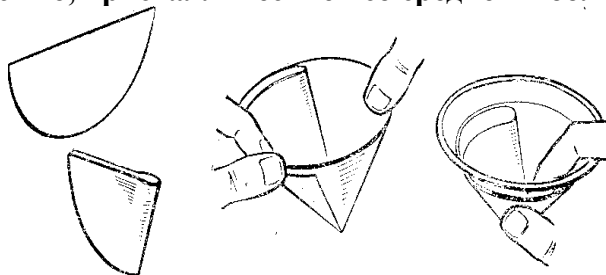
**3. Растворение навески.** Навеску растворяют в дистиллированной воде. При медленном растворении вещества содержимое стакана нагревают на асбестовой сетке или в водяной бане. Необходимо следить за тем, чтобы не происходило бурного выделения газов или сильного кипения.

**4. Осаждение** проводят в химическом стакане, так как из колбы невозможно полностью извлечь осадок.

**5. Фильтрование и промывание** осадка. Фильтрование проводят через стеклянные или бумажные беззольные фильтры. Складывают фильтр и помещают его в воронку как показано на рис.2.6.

Стеклянные фильтры применяют для фильтрования крупнокристаллических, бумажные - для мелкокристаллических и аморфных осадков. Беззольные бумажные фильтры при сжигании дают столь незначительное количество золы (порядка **0,0001** г), что при расчете ее массой пренебрегают. Точная масса золы, образующейся при сжигании таких фильтров, указана на каждой пачке. Беззольные фильтры бывают разного диаметра и различаются по плотности бумаги.

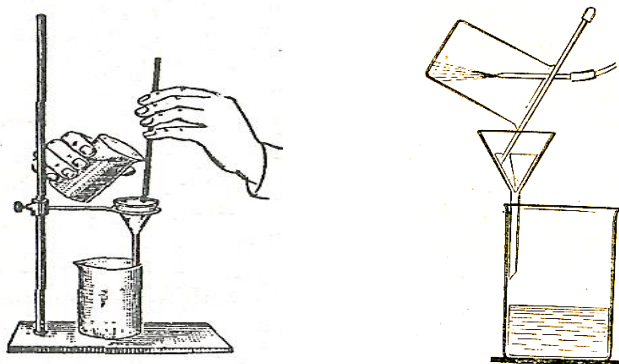
Наиболее **плотные фильтры** обернуты **голубой** лентой; **наименее плотные** — **черной** или **красной** лентой; **средней плотности** - **белой лентой**. **Аморфные осадки фильтруют** через **фильтры с малой плотностью, кристаллические** - **со средней и большой плотностью**.



**Рис.2.6.Складывание фильтра и помещение его в воронку**

Выбрав фильтр требуемой плотности и размера, его аккуратно складывают и укладывают так, чтобы он плотно прилегал к воронке, меняя, если надо, угол сгиба фильтра. Фильтр должен не доходить до верхнего края воронки на 5-10 мм. Расправляют фильтр и смачивают водой, затем плотно прижимают его большим пальцем правой руки к стенкам воронки, так чтобы между стеклом и бумагой не оставалось пузырьков воздуха. Неправильно вложенный фильтр замедляет фильтрование. При заполнении фильтра водой до краев она должна стекать тонкой струей и быстро заполнить трубку воронки. Если же вода будет медленно стекать по капле, необходимо сменить фильтр на новый.

Воронку с фильтром вставляют в кольцо штатива, под которое подставляют стакан для сбора фильтрата. При сливании жидкости на фильтр пользуются стеклянной палочкой, которую применяли для перемешивания в процессе осаждения. Палочку вынимают из стакана и держат левой рукой в вертикальном положении над воронкой. Нижний конец палочки не должен касаться жидкости на фильтре. Правой рукой берут стакан с фильтруемой жидкостью, плотно прикладывают носик стакана к палочке и осторожно сливают жидкость так, чтобы прозрачная жидкость над осадком не взмутилась. Не следует заполнять фильтр до краев, а уровень жидкости должен быть ниже края бумаги на 3-5 мм. Каждый раз палочку опускают обратно в стакан и ждут, пока жидкость не стечет с фильтра, затем снова наливают жидкость. Когда большая часть жидкости будет слита с осадка на фильтр и на дне останется осадок с небольшим количеством жидкости, приступают к промыванию осадка путем декантации (рис.2.7).



**Рис. 2.7. Фильтрование через бумажный фильтр и смывание осадка со стенок стакана на фильтр**

Фильтрование через бумажный фильтр жидкости из промывалки направляют таким образом, чтобы она смыла со стенок стакана приставшие к ним частицы. После этого осадок взмучивают и дают отстояться, пока осадок не соберется на дне стакана и жидкость над осадком не станет почти прозрачной. Жидкость переносят на фильтр. Эту операцию проводят 3-4 раза. Когда промывание декантацией закончено, осадок количественно переносят на фильтр. С этой целью осадок смешивают с промывной жидкостью и раствор вместе с частицами осадка переливают по палочке на фильтр. Частицы, плотно приставшие к стенкам стакана, удаляют потиранием стек-



лянной палочкой с резиновым наконечником или маленькими кусочками беззольной фильтровальной бумаги, которые затем кладут на фильтр с осадком. стакан и палочку ополаскивают промывной жидкостью и выливают ее в воронку с осадком. После этого немедленно приступают к промыванию осадка на фильтре.

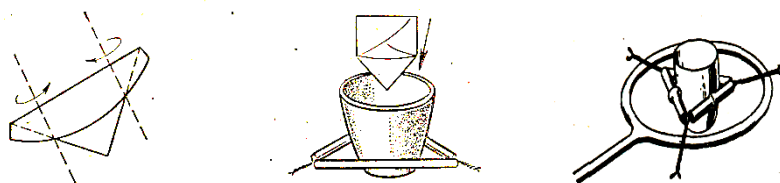
Промывают осадок с помощью промывалки, направляя струю промывной жидкости так, чтобы струя не падала на осадок с большой силой. Промывают 4-5 раз, каждый раз давая жидкости стечь. После этого проверяют полноту промывания осадка. С этой целью под воронку подставляют пробирку и собирают в ней промывные воды. В промывных водах проверяют присутствие тех ионов, от которых отмывают осадок. Промывание осадка заканчивают, если промывные воды перестают давать положительную реакцию на отмываемые ионы.

Если осадок не будет прокаливаться в муфельной печи, а будет сушиться в сушильном шкафу, его отфильтровывают через стеклянный фильтр под вакуумом.

**6. Высушивание и прокаливание осадка.** Складывают фильтр с осадком и помещают его в тигель (рис.2.8.).

Фильтр с осадком на воронке помещают на 20-30 мин в сушильный шкаф с температурой 90-105 °С. При более высокой температуре фильтр может обуглиться и разрушится при вынимании из воронки. Если фильтр не требуется сжечь в тот же день, его можно не помещать в сушильный шкаф, так как он высохнет и при комнатной температуре.

После подсушивания фильтр с осадком помещают в фарфоровый или платиновый тигель. Приступая к прокаливанию, необходимо знать массу пустого тигля и иметь уверенность в том, что масса тигля при прокаливании не изменится. Для этого тигель предварительно доводят до постоянной массы, т.е. прокалывают в тех самых условиях, при которых в дальнейшем будут прокалывать осадок.



**Рис.2.8.Складывание фильтра с осадком и помещение его в тигель**

Температура и время прокалывания осадка зависят от его состава и количества. При прокаливании осадка на горелке тигель с осадком вставляют в фарфоровый треугольник и кладут треугольник на кольцо штатива. Нагревание проводят очень осторожно и не допускают воспламенения фильтра. Иногда полное прокалывание осадка на обычной газовой горелке не достигается, тогда осадок прокалывают в муфельной печи.

После прокалывания тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Затем опять помещают в муфельную печь на 15-20 мин, охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают. Прокалывание повторяют до тех пор, пока не доведут тигель с осадком до постоянной массы. Если разность между двумя последними взвешиваниями не превышает 0,0002 г, то считают, что достигнуто постоянство массы. В противном случае прокалывание с последующим взвешиванием повторяют еще раз.

### **6. Расчеты в гравиметрическом анализе**

Если  $m$  — масса гравиметрической формы, например  $BaSO_4$ , а в результате анализа требуется определить массу серы  $S$ , то результат можно рассчитать по простой пропорции. Обозначим молярную массу  $BaSO_4$  как  $M(BaSO_4)$ , молярную массу  $S$  как  $M(S)$ . Составим пропорцию:

из  $M(BaSO_4)$  г  $BaSO_4$  получается  $M(S)$  г  $S$

«  $m(BaSO_4)$  « « «  $x$  «  $S$

Решая эту пропорцию, получаем

$$x = m(BaSO_4)M(S)/M(BaSO_4)$$

Отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы называется *фактором пересчета*, или *гравиметрическим фактором* (множителем), или просто *фактором* и обозначается буквой  $F$ . Следовательно, массу ( $x$ ) определяемого вещества в общем виде можно записать:

$x = mF$ , где  $m$  - масса осадка (или масса гравиметрической формы), г. Значения факторов пересчета имеются в специальных таблицах или их рассчитывают.

При вычислении гравиметрического фактора необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты в химических формулах определяемого вещества и гравиметрической формы, с тем, чтобы число атомов определяемого компонента в числителе и знаменателе дроби было одинаковым.

$F = \nu_1 M$  (определяемого вещества) /  $\nu_2 M$  (гравиметрической формы)

Равенство этого числа атомов обеспечивают коэффициенты  $\nu_1$  и  $\nu_2$  соотношения. Например, при расчете содержания Mg по массе  $Mg_2P_2O_7$  фактор пересчета будет равен

$F = 2M(Mg) / M(Mg_2P_2O_7)$ , что легко получается из пропорции:  $2M(Mg) \rightarrow M(Mg_2P_2O_7)$

Несколько более сложные соотношения получаются при расчете, например, содержания  $Fe_3O_4$ , если гравиметрической формой является  $Fe_2O_3$ . В этом случае пропорция имеет вид

$3M(Fe_2O_3) - 2M(Fe_3O_4) \quad I \quad F = \frac{2M(Fe_3O_4)}{3M(Fe_2O_3)}$

Процентное содержание определяемого элемента или соединения рассчитывают по формуле:  $x = m \cdot F \cdot 100\% / a$ , где  $m$  - масса осадка, г;  $F$  - фактор пересчета;  $a$  - навеска анализируемого вещества, г.

При проведении количественного анализа обычно выполняют 2-3 параллельных определения. Если расхождение между параллельными определениями не превышает 0,0002-0,0004 г, берут среднее значение. В противном случае анализ повторяют.

## 7. Примеры гравиметрических определений

### *Определение влажности*

Знание влажности пробы необходимо для точного расчета результатов анализа и содержания других компонентов. Для определения влажности пробу обычно выдерживают при температуре 105 или 110 °С до постоянной массы. Стехиометрическая или кристаллизационная вода в неорганических соединениях при этом удаляется не всегда. При определении влажности органических веществ часто используется нагревание в вакууме при температуре ниже 100 °С.

*Ход определения.* Бюкс, в котором проводят определение влажности, предварительно высушивают в сушильном шкафу при 105-110 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. В бюкс помещают измельченную навеску средней пробы образца от 2 до 5 г и высушивают ее при 105-110 °С в сушильном шкафу до постоянной массы в течение 1-1,5 ч. Бюкс с навеской охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают. Если разница массы бюкса между взвешиваниями не превышает 0,0005 г, считают, что препарат высушен до постоянной массы. Если разница в массе больше 0,0005 г, высушивание повторяют.

По формуле рассчитывают влажность навески  $q$  (в %):

$q = (a - p) \cdot 100\% / a$ ; где  $a$  - масса исходной навески, г;  $p$  - масса высушенной навески, г.

Результаты всех параллельных определений записывают в тетрадь. Запись проводят в следующей последовательности .

1. Название работы.

2. Доведение бюкса до постоянной массы.

Масса бюкса после первого высушивания, масса бюкса после второго высушивания, постоянная масса бюкса.

3. Взятие навески:

масса бюкса с навеской -- масса пустого бюкса = навеска образца

4. Взвешивание после высушивания: 1-е взвешивание 2-е; 3-е.

Масса бюкса с навеской после высушивания.

5. Масса воды в образце:

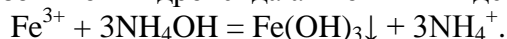
6. Содержание воды в процентах: .

## Лабораторная работа

### “Определение содержания железа в растворе хлорида железа (III).”

Гравиметрическое определение  $\text{Fe}^{3+}$  основано на осаждении его раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  в виде гидроксида  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с последующим превращением при прокаливании в оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Ион железа  $\text{Fe}^{3+}$  осаждают избытком гидроксида аммония в виде аморфного осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



Гидроксид железа – студенистый аморфный осадок с очень развитой поверхностью, обладает склонностью к пептизации, т. е. к образованию коллоидных систем. Чтобы это предотвратить, осаждают  $\text{Fe}^{3+}$  при нагревании и в присутствии солей аммония. Осаждение ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  ведут из кислого раствора при pH 2-3 и при температуре 75-90 °С. Это объясняется тем, что при нагревании растворов солей железа (III) они сильно гидролизуются с образованием основных солей. Для подавления гидролиза раствор подкисляют. При добавлении осадителя - раствора аммиака - кислота нейтрализуется, и образующаяся соль аммония играет роль электролита-коагулятора. При прокаливании гидроксида железа (III) образуется безводный оксид железа (III):  $2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Затем оксид железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) взвешивают и по массе осадка вычисляют количество железа.

#### Ход определения

Раствор хлорида железа (III) с содержанием 0,05-0,1 г железа помещают в стакан вместимостью 100-200 мл, добавляют 1-2 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты.

Полученный раствор нагревают почти до кипения и при помешивании медленно приливают к нему 5-10мл 25% раствора аммиака до тех пор, пока в воздухе над раствором не почувствуется его запах. Добавляют около 10-30 мл горячей дистиллированной воды, хорошо перемешивают жидкость и дают возможность отстояться осадку в течение примерно 5 мин. Осторожно добавляют 2-3 капли раствора аммиака, проверяя полноту осаждения. Если полнота осаждения, достигнута, отфильтровывают через беззольный фильтр средней плотности (белая лента) диаметром 9 см. Вначале раствор смывают на фильтр по стеклянной палочке, не взмучивая осадка. Стеклянную палочку после наполнения фильтра жидкостью оставляют в стакане.

Осадок в стакане промывают несколькими порциями горячей воды 3-4 раза методом декантации. Переносят весь осадок на фильтр, промывают его на фильтре горячей водой до тех пор, пока промывные воды, подкисленные азотной кислотой, не дадут отрицательную реакцию с раствором  $\text{AgNO}_3$  или  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  на хлорид ионы  $\text{Cl}^-$ .

Промытый осадок с воронкой переносят в сушильный шкаф и высушивают его при 100-105° до воздушно-сухого состояния, после чего осадок с фильтром помещают в предварительно взвешенный, прокаленный тигель до постоянной массы. Осторожно озоляют фильтр на слабом пламени газовой горелки, следя, чтобы он не вспыхнул. После обугливания фильтра тигель с осадком переносят в муфельную печь и прокаливают при температуре 800-900° в течение 40-45 мин. Затем тигель переносят в эксикатор, охлаждают в весовой комнате 25-30 мин и взвешивают на тех же аналитических весах, на которых взвешивали пустой тигель. Прокаливают, охлаждают и взвешивают до тех пор, пока он не достигнет постоянной массы. По массе осадка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  вычисляют массу содержащегося в растворе железа.

#### Вычисление:

№ тигля

Масса пустого тигля  $m_{\text{тигля}} =$

Масса тигля с осадком  $m_{\text{с осадком}} =$

Зная массу пустого тигля и тигля с осадком, находят массу осадка оксида железа (III).

$m_{\text{осадка}} = m_{\text{с осадком}} - m_{\text{тигля}} =$

Фактор пересчета  $F_{2\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,6994$ . Затем можно найти массу Fe в растворе, умножая массу

осадка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на фактор пересчета  $F$ , т. е.  $m(\text{Fe}) = m_{\text{осадка}} \cdot F = \quad \cdot 0,6994 =$

## ЛЕКЦИЯ № 3” Титриметрический анализ”

План:

1. Сущность и основные понятия титриметрического анализа.
2. Состав растворов и посуда в титриметрическом анализе.
3. Приёмы (способы) титрования.
4. Классификация методов титриметрического анализа.
5. Кислотно-основное титрование. Выбор индикатора.

### 1. Сущность и основные понятия титриметрического анализа.

Титриметрический анализ заключается в измерении объема раствора реагента, затраченного на взаимодействие с определяемым компонентом. При этом концентрация реагента должна быть предварительно установлена. Зная объем прибавленного раствора и концентрацию реагирующего вещества в нем, нетрудно рассчитать количество анализируемого компонента в пробе. Расчёт в данном методе анализа основан на **законе эквивалентов**: массы реагирующих веществ прямо пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

$$C_{\text{экв1}} \cdot V_1 = C_{\text{экв2}} \cdot V_2 ; \quad (C_{\text{экв}} = C(1/z(x)))$$

**Титр (Т)** – это число граммов растворённого вещества в 1 мл раствора.

**Титрованный (стандартный)** раствор – это раствор, концентрация которого известна с высокой точностью. Раствор с известной концентрацией реагента называется **рабочим** или **титрантом**.

**Титрованием** – это процесс прибавления рабочего (титрованного) раствора к анализируемой пробе. Титрование необходимо продолжать до **точки эквивалентности**, т. е. до того момента, когда реагирующие между собой вещества окажутся в эквивалентных количествах. Точку эквивалентности устанавливают с помощью химических индикаторов – веществ, способных изменять свою окраску в точке эквивалентности, или с помощью специальных приборов. В титриметрическом анализе **не может быть** использована **любая** химическая реакция.

**Реакций, применяемые в титриметрии, должны удовлетворять следующим требованиям:**

1. реакция должна протекать количественно;
2. реакция должна идти с большой скоростью;
3. реакция не должна осложняться протеканием побочных реакций;
4. должен существовать способ определения окончания реакций.

Если реакция не удовлетворяет хотя бы одному из этих требований, она не может быть использована в титриметрическом анализе.

**2.** В титриметрическом анализе для выражения состава растворов используют молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента, а также готовят заданные растворы из растворов с массовой долей.

Свойства растворов определяются качественным и количественным составом раствора. Содержание компонентов в растворе может непрерывно изменяться в некоторых пределах. Количественной характеристикой растворов является концентрация.

**Концентрация** – это количество растворенного вещества, содержащееся в единице массы или объема раствора. Ее можно выразить в таких единицах, как, например, г/л (число граммов вещества в литре раствора).

**Массовая доля вещества ( $\omega$ )** - отношение массы данного вещества  $m(x)$  в растворе к массе всего раствора  $m(p\text{-ра})$ :

$$\omega(x) = m(x) / m(p\text{-ра}).$$

Массовая доля - безразмерная величина. Ее выражают в долях или в %.

**Объемная доля вещества ( $\varphi$ )** выражается в долях единицы или % и численно равна отношению объема жидкого или газообразного вещества к общему объему раствора или смеси.

$$\varphi(x) = V(x) / V(p\text{-ра})$$

Иногда концентрацию измеряют в процентах. При этом необходимо указывать, какие проценты имеются в виду: весовые или объемные. Например, 10%-ный раствор спирта в воде – это

раствор, содержащий 10 объемов спирта и 90 объемов воды (объемные проценты 10%), а 10%-ный раствор хлорида натрия в воде – раствор, в котором на 10 массовых единиц вещества приходится 90 массовых единиц воды (массовые %).

**Молярная доля растворённого вещества ( $\chi$ )** численно равна отношению химического количества растворённого вещества к суммарному числу моль всех компонентов раствора или смеси.

$$\chi(x) = n(x)/\Sigma n_i$$

**Молярная концентрация  $C(x)$**  показывает химическое количество растворенного вещества в молях, которое содержится в 1л раствора, и выражается в моль/л:  $C(x) = n(x)/V(p-ра)$ .

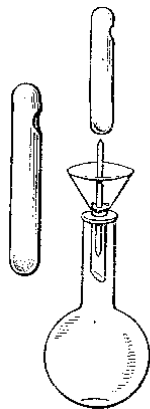
**Молярная концентрация эквивалента  $C(1/z(x))$**  (нормальность) показывает химическое количество эквивалента растворенного вещества в молях, которое содержится в 1л раствора, и выражается в моль/л:

$$C(1/z(x)) = n(1/z(x))/V(p-ра).$$

Для систем, в которые входят кислоты, основания и соли, эквивалент – это количество вещества, которое расходуется при взаимодействии с 1 моль ионов водорода  $H^+$ . Титр и молярная концентрация эквивалента связаны между собой уравнением:

$$C(1/z(x)) = T*1000/M(1/z(x))$$

Все растворы с заданной концентрацией в титриметрическом анализе готовят в мерных колбах определенного объёма. В зависимости от способа приготовления титранты (рабочие растворы) бывают **стандартные** или приготовленные и **стандартизированные** или установленные. Стандартные растворы готовят точной концентрации из фиксаналов или растворением точной навески чистого вещества в определённом объёме воды (рис.3.1).



**Рис.3.1. Приготовление рабочего раствора из фиксанала**

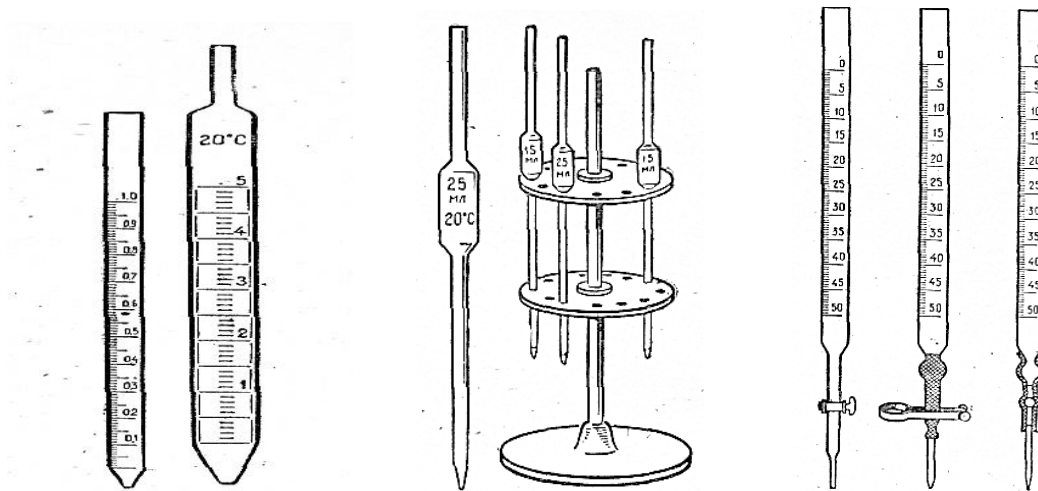
Но многие растворы (например,  $HCl$ ) приготовить таким способом нельзя. Поэтому готовят раствор титранта приблизительной концентрации, а затем его стандартизируют, т. е. устанавливают точную концентрацию по стандартному раствору.

Иногда для выражения точной концентрации рабочего раствора пользуются поправочным коэффициентом  $K$ , который равен отношению экспериментально найденной точной молярной концентрации эквивалента рабочего раствора к предполагаемой молярной концентрации эквивалента

$$K = C_{экс}(1/z(x)) / C_{пред}(1/z(x))$$

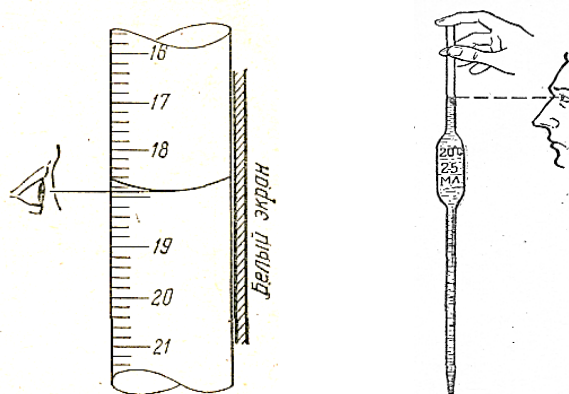
Поправочный коэффициент показывает, на какое число следует умножить предполагаемую молярную концентрацию эквивалента, чтобы получить его точную концентрацию.

Для точного измерения объёмов в титриметрическом анализе используются мерные колбы, мерные пипетки и бюретки (рис.3.2), а для приблизительных измерений применяются мерные цилиндры, мензурки и мерные пробирки.

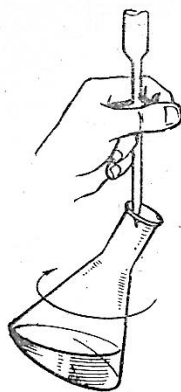


**Рис. 3.2.** Градуированные пипетки. Пипетки Мора. Бюретки с различными затворами.

Прозрачные жидкости отмеривают по нижнему краю мениска, а окрашенные ( $\text{KMnO}_4$ ) – по верхнему (рис.3.3).



**Рис. 3.3.** Заполнение пипетки Мора жидкостью и наблюдение за положением мениска раствора в бюретке.



**Рис.3.4.** Выполнение титрования

### 3. Приёмы (способы) титрования

Различают несколько способов (приёмов) выполнения титриметрического анализа: прямое титрование, обратное титрование и титрование заместителя.

**Прямое титрование** состоит в непосредственном прибавлении рабочего раствора к пробе с определяемым веществом. Например, пусть требуется определить концентрацию гидроксид-ионов в растворе. Возьмем рабочий раствор хлороводородной кислоты и будем прибавлять его к исследуемой пробе. При этом происходит реакция нейтрализации  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ .

Точку эквивалентности можно установить с помощью любого кислотно-основного индикатора, например лакмуса. Первая избыточная капля раствора хлороводородной кислоты вызовет изменение окраски индикатора от синей к красной. Измерив, объем прибавленного реагента и зная его концентрацию, легко можно вычислить содержание ионов  $\text{OH}^-$  в пробе.

**Обратное титрование** основано на использовании двух рабочих растворов. Сначала к анализируемой пробе приливают точно измеренное количество первого рабочего раствора, в котором содержится реагент, взаимодействующий с определяемым веществом. Непрореагировавший избыток этого реагента оттитровывают с помощью второго рабочего раствора. Метод обратного титрования применяют в тех случаях, когда исследуемое вещество обладает повышенной летучестью.

В некоторых вариантах титриметрического анализа сначала проводят реакцию определяемого вещества с каким-либо реагентом, а затем титруют один из продуктов этой реакции. Такой способ называется **титрованием заместителя (косвенное титрование)**. Например, при йодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляют избыток KI. Происходит реакция  $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2$ .

Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия.

#### 4. Классификация титриметрических методов анализа

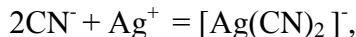
Титриметрические методы анализа классифицируют по типу выполняемых химических реакций. При этом различают методы нейтрализации, осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования.

**Метод нейтрализации** применяется для определения кислот и оснований. В качестве реагентов в этом методе используются растворы сильных минеральных кислот (при анализе оснований) и щелочей (при анализе кислот). Основу метода составляет реакция нейтрализации. В методах кислотно-основного титрования основной является реакция передачи протона от титранта титруемому веществу или от титруемого вещества титранту. Реакции кислотно-основного взаимодействия характеризуются высокой скоростью, протекает строго стехиометрически. При этом происходит реакция нейтрализации  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

**Метод осаждения** объединяет те случаи определений, при которых в результате взаимодействия реагента с исследуемым веществом образуется малорастворимое соединение, например:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$  или  $\text{PbSO}_4$ .

**Метод комплексообразования** основан на использовании реакций, сопровождающихся образованием комплексных соединений. Эта группа методов объединяется под общим названием **комплексометрия**.

Например, для определения цианид-ионов  $\text{CN}^-$  часто используют реакцию:



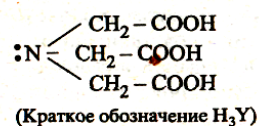
в результате которой образуется устойчивый комплекс  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Если к раствору, содержащему ионы  $\text{CN}^-$ , прибавлять нитрат серебра, то сначала жидкость остается совершенно прозрачной. После точки эквивалентности первая избыточная капля реагента приводит к выпадению малорастворимого аргентоцианида серебра:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \downarrow$

Особенностью комплексометрии является то, что в качестве основных титрантов в ней *используются специфические вещества - комплексоны*, образующие с определяемыми реагентами (катионами металлов) так называемые хелатные (внутрикомплексные) соединения.

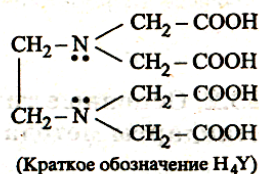
Комплексометрия находит широкое применение в практике медико-биологического, санитарно-гигиенического и фармацевтического анализа. Она применима для *определения содержания многих элементов в живых организмах* (тканях и биологических жидкостях); в сочетании с другими методами аналитической химии *позволяет судить о степени экологической опасности*, возникающей в результате загрязнения окружающей среды металлами и их соединениями в виде отходов промышленного производства (анализ почвы, промышленных сточных вод); *используется для санитарно-гигиенической оценки воды* (комплексометрическое определение жесткости воды). Некоторые комплексоны *применяют как консерванты при хранении крови и для выведения из организма ионов токсичных металлов, радиоактивных изотопов и продуктов их распада*

**Комплексоны** - это вещества, относящиеся к группе аминополикарбоновых кислот. Примерами таких соединений являются:

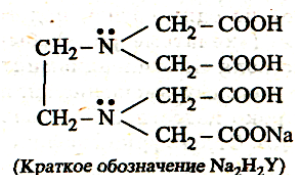
Комплексон I  
(нитрилотриуксусная кислота - НТА)



Комплексон II  
(этилендиаминтетрауксусная кислота - ЭДТУК)



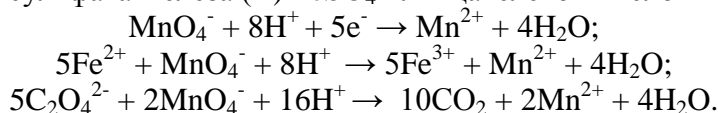
Комплексон III  
(динатриевая соль ЭДТУК, ЭДТА, торговое название - трилон Б)



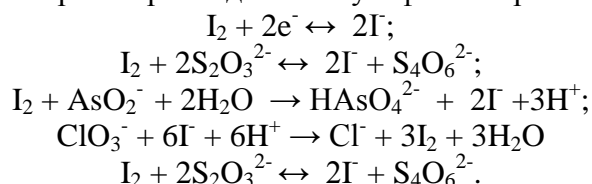
Эти и подобные им третичные амины, содержащие карбоксильные кислотные группы, образуют устойчивые хелатные соединения с ионами почти всех металлов. В связи с этим комплексонометрическое титрование используется для количественного определения различных катионов в растворе. При соответствующем выборе условий с помощью комплексонометрии можно определить в одном растворе до пяти катионов, что не позволяют сделать другие методы титриметрического анализа. Метод обладает высокой чувствительностью (до 10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup>), точен и прост, имеет высокую избирательность. Рабочие растворы устойчивы. При количественных определениях применяется *прямое, обратное и косвенное* (заместительное) титрование. Для установления точки эквивалентности имеется набор цветных индикаторов и разработаны физико-химические методы индикации. С помощью последних можно обнаруживать элементы, для которых не найдены цветные индикаторы, а также определять последовательно несколько элементов в одном растворе без предварительного химического разделения. В таких случаях используют *потенциометрическое, кондуктометрическое, фотометрическое* и некоторые другие виды титрования комплексоном.

**С помощью метода окисления-восстановления** устанавливают содержание окислителей и восстановителей в растворе. В качестве реагентов в этом методе наиболее часто применяют КМnO<sub>4</sub> и К<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе ряда методов титриметрического анализа, которые объединяются под общим названием **оксидиметрия**. В качестве рабочих растворов (титрантов) в оксидиметрии применяют растворы окислителей и восстановителей. Все методы оксидиметрии классифицируют в зависимости от окислителя или восстановителя, применяемого в рабочем растворе, на следующие виды:

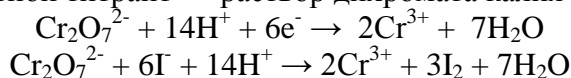
1) **перманганатометрия**: основным титрантом служит раствор КМnO<sub>4</sub>; в паре с ним обычно используются растворы сульфата железа (II) FeSO<sub>4</sub> или щавелевой кислоты H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;



2) **иодометрия**: титранты — растворы йода и тиосульфата натрия Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

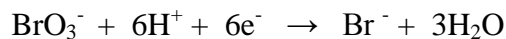


3) **хроматометрия**: основной титрант — раствор дихромата калия К<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>;

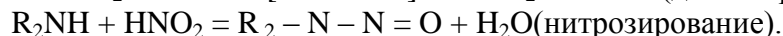
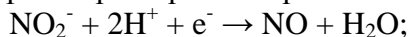


4) **броматометрия**: титрант — раствор калия КВrO<sub>3</sub>;





5) *нитритометрия*: титрант — раствор нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ .



Методы оксидиметрии позволяют с помощью рабочих растворов окислителей количественно определять в растворах или смесях разнообразные восстановители: соединения железа (II), олова (II), сульфиты, сульфиды, арсениты, оксалаты, пероксид водорода и др. С помощью рабочих растворов восстановителей можно определить различные окислители: дихроматы, хлор, гипохлориты, хлориты, бром, броматы, йод, йодаты, пероксид водорода и др. Особенно широко в практике клинических и санитарно-гигиенических исследований применяют перманганатометрическое и йодометрическое титрование.

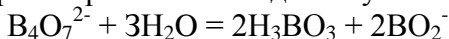
К реакциям, используемым в оксидиметрии, предъявляются требования, заключающиеся в том, что реакция при титровании должна протекать быстро и необратимо с образованием продуктов строго определенного состава, не должна сопровождаться побочными взаимодействиями и должен существовать способ фиксирования конца реакции. Этим требованиям удовлетворяет лишь незначительная часть из огромного числа ОВ реакций. Для оксидиметрического титрования подбирают окислительно-восстановительные пары так, чтобы разность их стандартных окислительных потенциалов была не ниже 0,4-0,5 В. В противном случае при титровании отсутствует резкий скачок потенциала вблизи эквивалентной точки.

В оксидиметрии применяются различные методы определения точки эквивалентности. Например, в перманганатометрии она фиксируется по изменению окраски титруемого раствора, вызываемому избытком окрашенного рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$  (так называемое *безиндикаторное* титрование). В йодометрии точку эквивалентности устанавливают с помощью индикатора крахмала, специфически реагирующего с йодом. В оксидиметрии применяют и специальные *редокс-индикаторы* (например, дифениламин), которые изменяют свою окраску в зависимости от значения окислительного потенциала, подобно тому, как кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску в зависимости от pH раствора.

### 5. Кислотно-основное титрование. Выбор индикатора.

В методах кислотно-основного титрования основной является реакция передачи протона от титранта титруемому веществу или от титруемого вещества титранту. Реакции кислотно-основного взаимодействия характеризуются высокой скоростью, протекает строго стехиометрически. В качестве рабочих растворов используют растворы сильных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и т. д.) концентрации от 0,05 до 1,0 моль/л или сильных оснований ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и т. д.) той же концентрации. Растворы кислот устойчивы и могут храниться без изменения сколь угодно долго. Растворы щелочей также устойчивы, однако их рекомендуется хранить в парафинированной или фторопластовой посуде, чтобы не допустить взаимодействия со стеклом. Необходимо также учитывать, что растворы щелочей поглощают диоксид углерода из воздуха.

Точную концентрацию титрованных растворов кислот и щелочей устанавливают по одному из первичных стандартных (установочных) веществ. Для стандартизации раствора кислоты часто используется карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (сода) или декагидрат тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (бура). Бура при растворении взаимодействует с водой:



и образовавшийся метаборат титруют кислотой:  $\text{BO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3$

Таким образом, на 1 моль буры при титровании расходуется 2 моль  $\text{H}^+$ :

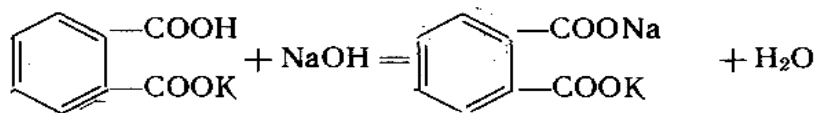


и молярная масса эквивалента буры равна:

$$M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381.42/2 = 190,71 \text{ г/моль}$$

Достоинством буры как вещества для установки титра является большая молярная масса эквивалента.

Раствор щелочи стандартизируют по гидрофталату калия



и другим веществам (щавелевой кислоте, бензойной кислоте и т. д.).

Если молярная концентрация эквивалента кислоты точно известна, этот раствор можно использовать для установления концентрации щелочи. Так же поступают и при определении концентрации кислоты, если известна концентрация щелочи.

Значительно сокращает затраты времени на приготовление титрованных растворов применение специальных ампул, выпускаемых промышленностью (фиксаналов). Фиксаналы содержат точно известное количество вещества. Растворение или разбавление содержимого фиксанала в мерной колбе позволяет сразу получить титрованный раствор.

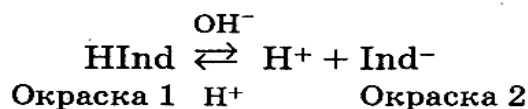
**Выбор индикатора.** Для обнаружения точки эквивалентности в титриметрическом анализе применяют индикаторы (от лат. *indicare* — показывать, обнаруживать). В первых титриметрических определениях (1729) в качестве основания использовали карбонат калия (поташ) и точку эквивалентности устанавливали по прекращению выделения газа. Впоследствии в методе кислотно-основного титрования наиболее широкое распространение получили цветные индикаторы, окраска которых зависела от pH раствора. Первое титрование с применением цветного индикатора выполнил У. Льюис в 1767 г. и первым индикатором, использованным для этой цели, был лакмус, хотя индикаторные свойства различных растительных экстрактов были известны значительно раньше.

Позже в практике титриметрического анализа стали применять синтетические индикаторы: сначала фенолфталеин, а затем азокрасители и другие соединения. Использование синтетических индикаторов позволило существенно повысить точность титриметрических методов анализа, так как растительные экстракты, представляющие собой смесь различных природных веществ, имели ограниченную устойчивость и не всегда давали воспроизводимые результаты. Из растительных экстрактов до настоящего времени сохранили определенное значение лишь лакмус и куркума, применяемые главным образом для качественных испытаний.

Индикаторы кислотно-основного титрования - это сложные органические вещества, которые способны изменять свою окраску в зависимости от pH раствора. Известно около 200 кислотно-основных индикаторов, относящихся к различным классам органических соединений. Наиболее широкое распространение получили индикаторы группы трифенилметана (фенолфталеин, тимолфталеин, феноловый красный, кристаллический фиолетовый и др.) и группы азосоединений (метилоранж, метиловый красный и др.). Кроме индивидуальных, для титрования часто применяют смешанные индикаторы, представляющие собой смеси двух, трех или более индикаторов, которые дают более четкие переходы окраски при изменении pH растворов.

Механизм изменения окраски индикаторов при изменении кислотности среды обычно рассматривается с позиций ионной теории.

Согласно ионной (протолитической) теории, кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые органические кислоты  $\text{HInd}$  или основания  $\text{IndOH}$ , которые в растворах могут существовать в ионизированной и не-ионизированной формах. Эти формы окрашены в разный цвет и находятся в равновесии, зависящем от pH среды. Например, свойства кислотных индикаторов характеризуются следующим равновесием:



Изменение кислотности раствора приводит к смещению равновесия диссоциации либо вправо (увеличение pH), либо влево (уменьшение pH). Это сопровождается изменением соотношения молекулярной и ионной форм индикатора и, следовательно, изменением окраски раствора.

Для большинства кислотно-основных индикаторов интервал перехода окраски составляет примерно 2 ед. pH: от  $\text{pH}_1 = \text{pK} - 1$  до  $\text{pH}_2 = \text{pK} + 1$ .

Кроме интервала перехода окраски, индикаторы характеризуют показателем титрования  $pT$ . **Показатель титрования  $pT$**  - это значение  $pH$  в пределах интервала перехода окраски, при котором наблюдается наиболее резкое изменение цвета индикатора и заканчивается титрование. Показатель титрования  $pT$  обычно равен  $pH$  раствора, при котором концентрации обеих окрашенных форм индикатора равны, т.е.  $[HInd] = [Ind^-]$  и тогда соблюдается равенство:  $pT = pH = pK$ .

В химических справочниках обычно указываются окраски кислотной и основной форм индикатора, значения интервала перехода окраски и методика приготовления раствора индикатора. Например, интервал перехода окраски индикатора метилоранжа (метиловый оранжевый) находится в пределах  $pH$  от 3,1 до 4,4. При  $pH > 4,4$  метилоранж - желтый, при  $pH < 3,1$  - розовый, в интервале от  $pH$  3,1 до  $pH$  4,4 окраска его постепенно изменяется из розовой в желтую. Показатель титрования метилоранжа равен 4,0. Другой индикатор - фенолфталеин - при  $pH < 8$  бесцветный, в интервале  $pH$  от 8,0 до 10,0 окраска из бледно-розовой постепенно переходит в ярко-малиновую. Показатель титрования для фенолфталеина равен 9. Интервал перехода окраски индикатора метилового красного от  $pH$  4,4 до  $pH$  6,2. При  $pH < 4,4$  этот индикатор имеет красный цвет, при  $pH > 6,2$  - желтый. Показатель титрования для этого индикатора равен 5.

Индикаторы применяют либо в виде растворов, несколько капель, которых добавляют к испытуемому раствору, либо в виде индикаторных реактивных бумаг, представляющих собой кусочки фильтровальной бумаги, пропитанные раствором индикатора и высушенные. При определении  $pH$  на индикаторную бумагу наносят несколько капель испытуемого раствора и по окраске бумаги судят (приблизенно) о его значении. Различные индикаторы изменяют свой цвет при разных значениях  $pH$ , что позволяет подобрать во всем диапазоне шкалы подходящий индикатор или индикаторную бумагу. Часто применяют универсальные индикаторы смеси индикаторов, приобретающих различный цвет при нескольких значениях  $pH$ , что позволяет ориентировочно судить о его значении. Универсальные бумаги на обложке имеют сравнительную цветную шкалу значений  $pH$ . Кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску в области интервала перехода независимо от того, достигнута или не достигнута точка эквивалентности. Правильно выбранный индикатор изменяет окраску в области скачка титрования. У неправильно выбранного индикатора изменение окраски может происходить задолго до наступления точки эквивалентности (в недотитрованных растворах) или после нее (в перетитрованных).

Выбирают индикатор с помощью кривой титрования. Для этого на график кривой титрования наносят интервал перехода индикатора. **Линия нейтральности** - это линия при  $pH=7$ . Точку пересечения кривой титрования с линией эквивалентности называют **точкой эквивалентности**, а пересечение кривой титрования с линией нейтральности называют **точкой нейтральности**. При титровании сильной кислоты сильным основанием точка эквивалентности и точка нейтральности совпадают. Резкое изменение  $pH$  в области точки эквивалентности называют **скачком титрования**. У правильно выбранного индикатора интервал перехода полностью или частично перекрывается скачком титрования. Если такого перекрывания нет, индикатор для данного титрования не подходит. На рис.3.5 - 3.9 нанесены интервалы перехода нескольких индикаторов. Тропеолин 00 имеет интервал перехода в области  $pH$  от 1,4 до 3,2 и для данного титрования является явно не подходящим. Метиловый оранжевый с интервалом перехода от 3,1 до 4,4 частично захватывает скачок титрования и для этого титрования вполне может быть использован. Для титрования 0,01 М  $HCl$  он уже непригоден. Отличным индикатором для рассматриваемого титрования является бромтимоловый синий, интервал перехода которого находится в середине скачка титрования ( $pH$  6,0...7,6), с этим индикатором можно титровать и 0,01 М  $HCl$ . Фенолфталеин также может быть использован для данного титрования, так как его интервал перехода ( $pH$  8,2... 10,0) захватывает область скачка титрования. Величину  $pH$ , при которой заканчивается титрование с данным индикатором, называют показателем титрования. Показатель титрования находится обычно в середине интервала перехода индикатора. У метилового оранжевого  $pT$  4,0, у фенолфталеина 9,0 и т. д. **Правило выбора индикатора** можно также сформулировать, пользуясь понятием  **$pT$** . **Индикатор пригоден для данного титрования, если**

его  $pT$  лежит в пределах скачка титрования. Эти же приемы используют при выборе индикатора, когда сильную кислоту титруют сильным основанием.

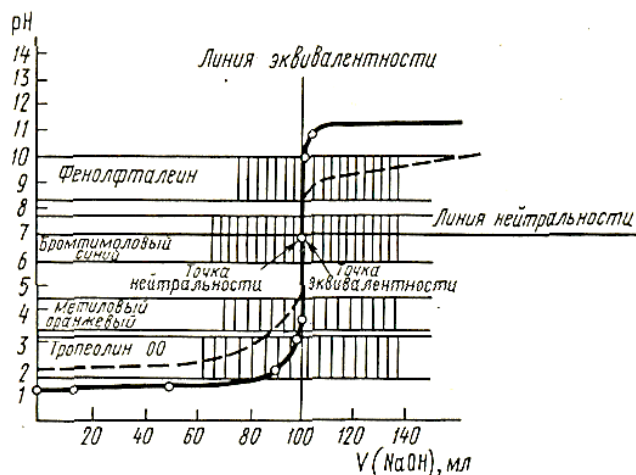


Рис.3.5.Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М НСl 0,1 М раствором NaOH

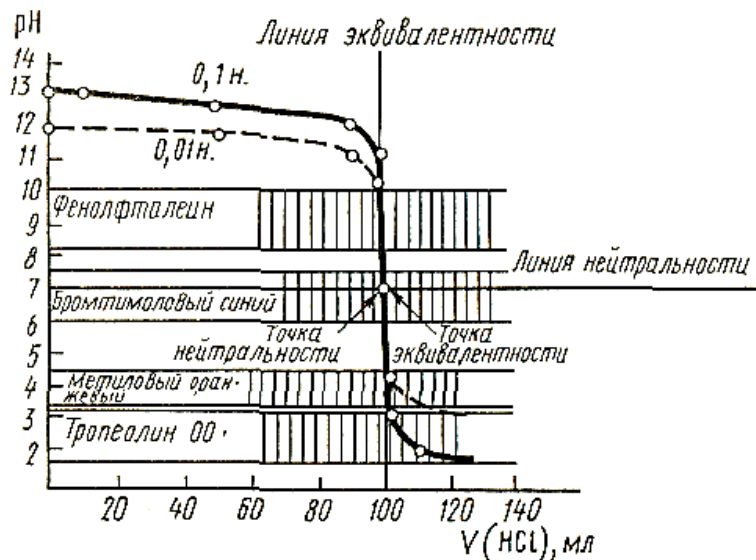


Рис.3.6. Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М NaOH 0,1 М раствором НСl

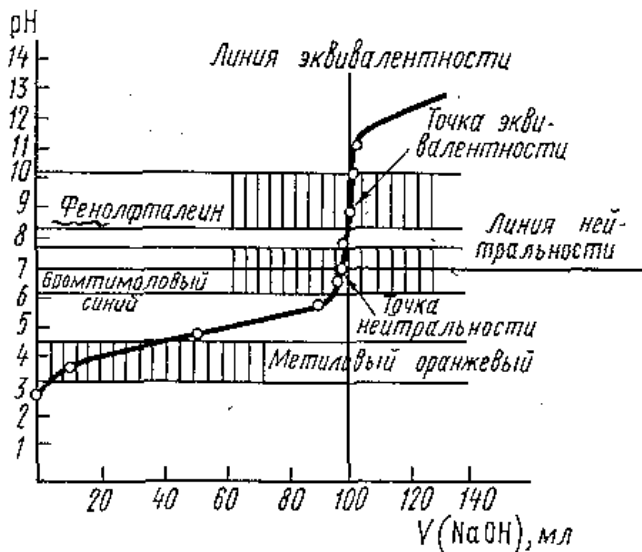


Рис.3.7.Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 М раствором NaOH

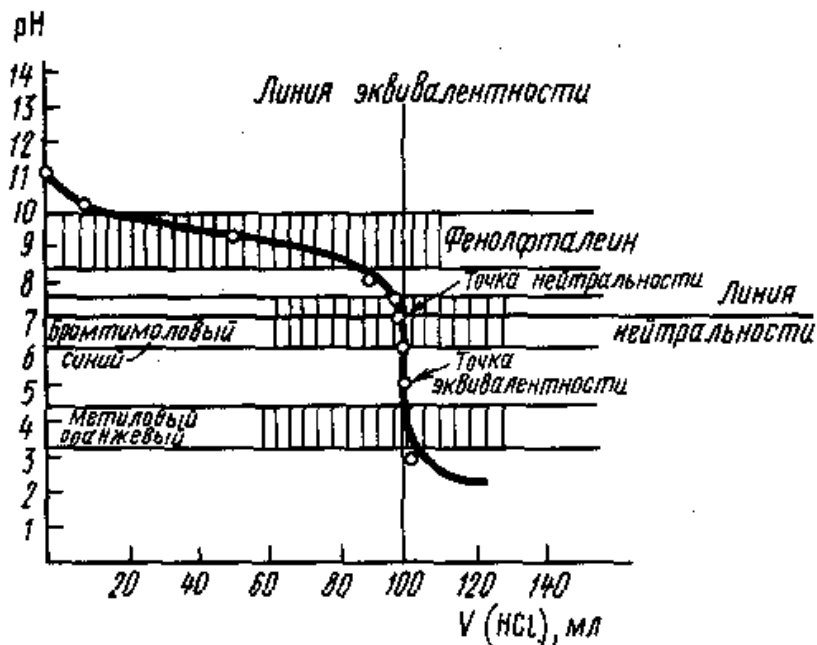


Рис.3.8. Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М  $\text{NH}_3$  0,1 М раствором  $\text{HCl}$

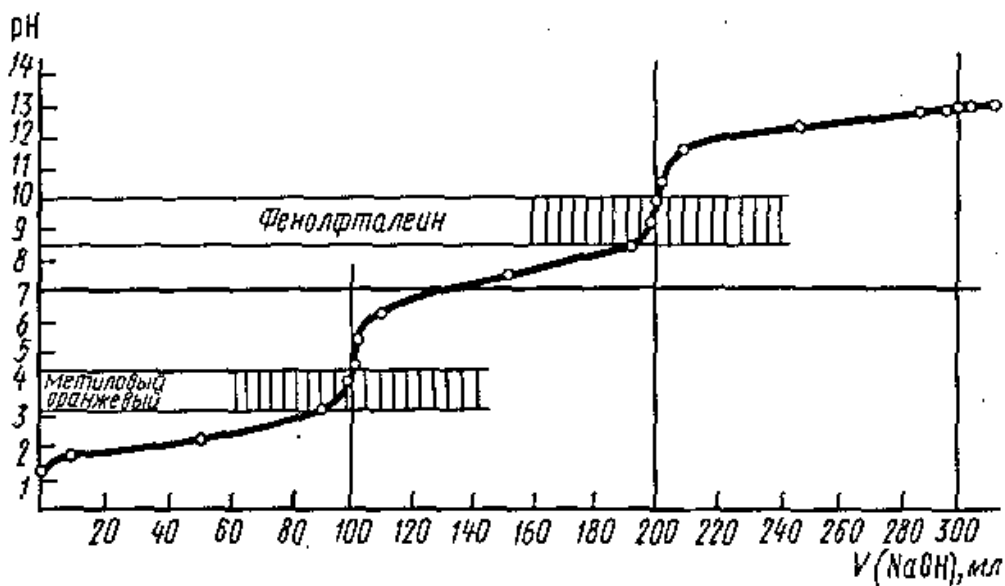


Рис.3.9. Кривая титрования 100,0 мл 0,1М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 М раствором  $\text{NaOH}$

Методы кислотно-основного титрования применяют в контроле производства в химической промышленности, технологии пластмасс и волокон, удобрений, в гидро- и электрометаллургии и т. д. Методами кислотно-основного титрования определяют концентрацию сильных и слабых кислот, сильных и слабых оснований, в том числе солей, которые рассматриваются как заряженные кислоты и основания. Объектами анализа являются неорганические и органические оксиды и кислоты — азотная, серная, соляная, фтороводородная, фосфорная, уксусная, щавелевая, салициловая и другие, неорганические и органические основания — оксиды и гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, аммиак, амины, аминспирты и т. д. Анализируются карбонаты, фосфаты, пирофосфаты, цианиды, сульфиды, бораты и соли многих других кислот. Содержание этих веществ обычно определяется методами прямого титрования, хотя в некоторых случаях используются методики обратного титрования и титрования по замещению.

В целом, особенностью титриметрического метода является необходимость выбора оптимального значения pH в каждом конкретном определении.

**Точность титриметрических определений составляет 0,2 - 0,3 %.**

## ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### Количественный химический анализ

**Цель:** Изучение основных методов и приобретение навыков проведения количественного анализа.

**Задачи:** • Изучить основные элементы количественного химического анализа.

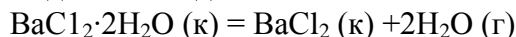
- Научиться готовить растворы заданной концентрации.
- Освоить способы проведения гравиметрического и титриметрического анализов.
- Проводить статистическую и графическую обработку результатов анализа.
- Владеть общей характеристикой физико-химических методов анализа и основными приемами определения и расчета концентраций в физико-химических методах.
- Ознакомиться с применением химических и физико-химических методов анализа при агроэкологических и биохимических исследованиях, а также в исследованиях по контролю окружающей среды.

### Методика выполнения блочно-модульных заданий Гравиметрический анализ

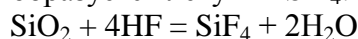
**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по учебным пособиям и лекциям. В чем заключается сущность гравиметрического анализа?

Гравиметрический анализ основан на определении массы вещества.

В ходе гравиметрического анализа определяемое вещество или отгоняется в виде какого-либо летучего соединения (метод отгонки), или осаждается из раствора в виде малорастворимого соединения (метод осаждения). Методом отгонки определяют, например, содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах, если вещество при нагревании не претерпевает других химических изменений, кроме выделения воды:



Для определения содержания  $\text{SiO}_2$  часто используют реакцию с фтороводородной (плавиковой) кислотой, в результате которой образуется летучий  $\text{SiF}_4$ :



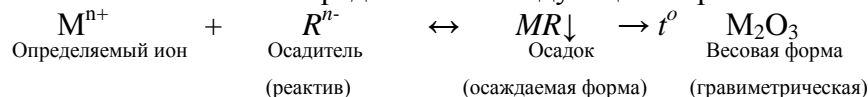
Метод отгонки применяют также при анализе карбонатов, некоторых нитратов и других соединений, образующих летучие продукты реакции. Содержание анализируемого компонента определяют по изменению массы вещества в результате термической обработки (обычно, уменьшению) или по увеличению массы поглотителя газообразных продуктов реакции.

Методы осаждения применяются более широко и их практическое значение намного больше, чем методов отгонки.

Гравиметрический анализ по методу осаждения основан на том, что к раствору определяемого вещества прибавляют раствор осадителя и выделяют определяемый компонент в виде трудно-растворимого (практически нерастворимого) соединения - осадка. Массу осадка после высушивания или прокаливания взвешивают на аналитических весах. По результатам взвешивания конечного продукта вычисляют содержание определяемого компонента.

При прокаливании осадок может превращаться в соединение другого состава. Например, ион железа  $\text{Fe}^{3+}$  осаждают раствором аммиака и получают осадок гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . При прокаливании осадок превращается в оксид железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который взвешивают.

В гравиметрическом анализе различают осадок (осаждаемая форма) и весовую (гравиметрическую) форму, которые по химическому составу не всегда совпадают между собой. Общая схема гравиметрического анализа может быть представлена следующим образом:



**Задание 2.** Какую навеску соли  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  нужно взять для гравиметрического определения в ней меди? Какой объем раствора  $\text{NaOH}$  с массовой долей 25% ( $\rho \approx 1,274 \text{ г/см}^3$ ) следует

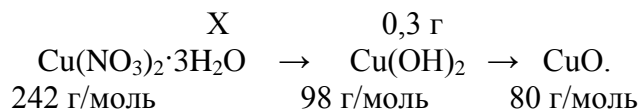
взять для осаждения меди с учетом избытка осадителя? Вычислите фактор пересчета для определения количества меди по массе CuO. Какова массовая доля меди в исследуемом веществе, если из навески 0,6000 г получено 0,1971 г весовой формы CuO? Cu(OH)<sub>2</sub> – осаждаемая форма аморфная.

Решение. 1. Составим аналитическую цепочку:

Аналитическая навеска → осаждаемая форма → весовая форма.



Гравиметрически определяется медь, поэтому его количество в каждой из аналитических форм должно быть одинаковым. Для этого необходимо удвоить аналитическую навеску и осаждаемую форму:



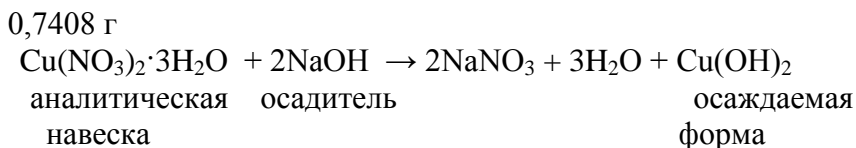
Далее определяется соотношение между аналитической навеской и осаждаемой формой:

1 моль анал. навески – 1 моль осаждаемой формы.

Составим пропорцию: для этого переведем моль в граммы, а массу осаждаемой формы примем равной 0,3 г (условие выбора навески в методе осаждения):

$$\begin{array}{l} 242 \text{ г анал. навески} - 98 \text{ осаждаемой формы} \\ \text{X г анал. навески} - 0,3 \text{ осаждаемой формы} \\ \text{X} = 0,7408 \text{ г.} \end{array}$$

2. Объем раствора осадителя рассчитывается по реакции химического взаимодействия между ним и раствором аналитической навески:



Далее определяется соотношение между аналитической навеской и раствором осадителя:

1 моль анал. навески – 2 моль осадителя.

Составим пропорцию: 242 г анал. навески – 2 · 40 г раствора осадителя

$$\begin{array}{l} 0,7408 \text{ г анал. навески} - m \text{ осадителя} \\ m \text{ (осадителя)} = 0,2449 \text{ г.} \end{array}$$

Зная массовую долю (25%) и плотность ( $\rho \approx 1,274 \text{ г/см}^3$ ) раствора, определим его объем, необходимый для осаждения магния:

$$\begin{array}{l} \omega (\text{вещества}) = m(\text{вещества}) \cdot 100\% / m (\text{раствора}), \\ m (\text{раствора}) = m(\text{вещества}) \cdot 100\% / W (\text{вещества}), \\ m (\text{раствора}) = 0,2449 \text{ г} \cdot 100\% / 25\% = 0,9796 \text{ г}, \\ V(\text{раствора}) = m (\text{раствора}) / \rho (\text{раствора}), \\ V(\text{раствора}) = 0,9796 \text{ г} / 1,274 \text{ г/см}^3 = 0,77 \text{ см}^3. \end{array}$$

Для достижения полноты осаждения раствор осадителя берётся в полуторном избытке:

$$V(\text{фактич.}) = V(\text{расчетный}) \cdot 1,5 = 0,77 \cdot 1,5 = 1,2 \text{ см}^3.$$

3. Фактор пересчета для определения количества меди по массе CuO – это коэффициент, который определяется следующим образом:  $F(\text{Cu/CuO}) = A_r(\text{Cu}) / M(\text{CuO})$ ,

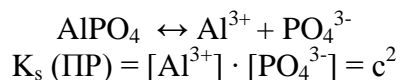
$$F(\text{Cu/CuO}) = 64 / 80 = 0,8.$$

4. Массовая доля магния в исследуемом веществе определяется с помощью фактора пересчета:  $m(\text{Cu}) = F(\text{Cu/CuO}) \cdot m(\text{весовой формы})$ ,  $m(\text{Mg}) = 0,8 \cdot 0,1971 = 0,15768 \text{ г}$ ,

$$\begin{array}{l} \omega (\text{Cu}) = m(\text{Cu}) \cdot 100\% / m (\text{навески}), \\ \omega (\text{Cu}) = 0,15768 \text{ г} \cdot 100\% / 0,6000 \text{ г} = 26,28 \%. \end{array}$$

**Задание 3.** На сколько граммов уменьшится масса осадка AlPO<sub>4</sub>, если его промыть 300 мл дистиллированной воды ( $\text{PP} = (K_s)_{(\text{AlPO}_4)} = 5,8 \cdot 10^{-19}$ )?

Решение 1. Запишем уравнение диссоциации осадка и выражение константы растворимости  $K_s$  (произведения растворимости) для AlPO<sub>4</sub>



2. Найдем растворимость соли (с).

$$c = \sqrt{K_s (\text{ПР})} = \sqrt{5,8 \cdot 10^{-19}} = 7,6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

3. Найдем массу потерь осадка.

$$m (\text{AlPO}_4) = c \cdot M \cdot V_{\text{л}} = 7,6 \cdot 10^{-10} \cdot 122 \cdot 0,3 = 2,78 \cdot 10^{-8} \text{ г}$$

### Вариант 1.

1. Какие процессы происходят с кристаллическими осадками при их старении? Почему старение осадка выгодно для гравиметрического анализа?

2. Какую навеску соли  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  нужно взять для гравиметрического определения в ней хлора?

Какой объем раствора  $\text{AgNO}_3$  с массовой долей 5% ( $\rho \approx 1,05 \text{ г/см}^3$ ) следует взять для осаждения хлорид-иона с учетом избытка осадителя? Вычислите фактор пересчета для определения количества хлорид-иона по массе  $\text{AgCl}$ . Какова массовая доля хлора в исследуемом веществе, если из навески 0,1380 г получено 0,2000 г весовой формы  $\text{AgCl}$ ?

$\text{AgCl}$  – осаждаемая форма аморфная.

3. На сколько граммов уменьшится масса осадка  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , если его промыть 400 мл дистиллированной воды ( $\text{ПР} = K_{s(\text{Cu}(\text{OH})_2)} = 5,0 \cdot 10^{-20}$ )?

### Вариант 2.

1. В каких условиях ведут осаждение аморфных осадков?

2. Какую навеску соли  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  нужно взять для гравиметрического определения в ней сульфат-иона?

Какой объем раствора  $\text{BaCl}_2$  с массовой долей 4% ( $\rho \approx 1,05 \text{ г/см}^3$ ) следует взять для осаждения сульфат-иона с учетом избытка осадителя? Вычислите фактор пересчета для определения количества сульфат-иона по массе  $\text{BaSO}_4$ . Какова массовая доля сульфат-иона в исследуемом веществе, если из навески 0,5100 г получено 0,4827 г весовой формы  $\text{BaSO}_4$ ?  $\text{BaSO}_4$  – осаждаемая форма кристаллическая.

3. На сколько граммов уменьшится масса осадка  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , если его промыть 100 мл дистиллированной воды ( $\text{ПР} = K_{s(\text{Ag}_2\text{CO}_3)} = 8,2 \cdot 10^{-12}$ )?

### Вариант 3

1. В каких условиях ведут осаждение кристаллических осадков?

2. Какую навеску соли  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  нужно взять для гравиметрического определения в ней  $\text{P}_2\text{O}_5$ ?

Какой объем раствора  $\text{MgCl}_2$  с массовой долей 6% ( $\rho \approx 1,06 \text{ г/см}^3$ ) следует взять для осаждения фосфат-иона с учетом избытка осадителя? Вычислите фактор пересчета для определения количества  $\text{P}_2\text{O}_5$  по массе  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Какова массовая доля  $\text{P}_2\text{O}_5$  в исследуемом веществе, если из навески 0,7540 г получено 0,4802 г весовой формы  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ?

$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  – осаждаемая форма кристаллическая.

3. На сколько граммов уменьшится масса осадка  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , если его промыть 300 мл дистиллированной воды ( $\text{ПР} = K_{s(\text{Al}(\text{OH})_3)} = 1 \cdot 10^{-32}$ )?

### Вариант 4

1. Как проводится промывание осадков декантацией? В чем состоят преимущества этого способа промывания по сравнению с промыванием осадка на фильтре?

2. Какую навеску соли  $\text{ZnCl}_2$  нужно взять для гравиметрического определения в ней цинка?

Какой объем раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  с массовой долей 8% ( $\rho \approx 1,06 \text{ г/см}^3$ ) следует взять для осаждения цинка с учетом избытка осадителя? Вычислите фактор пересчета для определения количества цинка по массе  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Какова массовая доля цинка в исследуемом веществе, если из навески 0,4250 г получено 0,4794 г весовой формы  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ?

$\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  – осаждаемая форма кристаллическая.

3. На сколько граммов уменьшится масса осадка  $\text{FeS}$ , если его промыть 200 мл дистиллированной воды ( $\text{ПР} = K_{s(\text{FeS})} = 5,0 \cdot 10^{-18}$ )?



## Вариант 5

1. Что такое беззольные фильтры? Какие сорта их применяют в гравиметрическом анализе? Какого размера должен быть фильтр и воронка для фильтрования?

2. Какую навеску соли  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  нужно взять для гравиметрического определения в ней меди?

Какой объем раствора  $\text{NaOH}$  с массовой долей 10% ( $\rho \approx 1,109 \text{ г/см}^3$ ) следует взять для осаждения меди с учетом избытка осадителя? Вычислите фактор пересчета для определения количества меди по массе  $\text{CuO}$ . Какова массовая доля меди в исследуемом веществе, если из навески 0,6200 г получено 0,1973 г весовой формы  $\text{CuO}$ ?

$\text{Cu}(\text{OH})_2$  – осаждаемая форма аморфная.

3. На сколько граммов уменьшится масса осадка  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , если его промыть 400 мл дистиллированной воды ( $\text{PP} = K_s (\text{Li}_3\text{PO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-9}$ )?

## Титриметрический анализ

**Задание 1.** На теоретические вопросы ответы подготовить по учебным пособиям и лекциям. Как классифицируются титриметрические методы анализа по способу титрования?

Ответ. Различают несколько способов (приёмов) выполнения титриметрического анализа: прямое титрование, обратное титрование и титрование заместителя.

Прямое титрование состоит в непосредственном прибавлении рабочего раствора к пробе с определяемым веществом. Например, пусть требуется определить концентрацию гидроксид-ионов в растворе. Возьмем рабочий раствор хлороводородной кислоты и будем прибавлять его к исследуемой пробе. При этом происходит реакция нейтрализации  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ . Точку эквивалентности можно установить с помощью любого кислотно-основного индикатора, например лакмуса. Первая избыточная капля раствора хлороводородной кислоты вызовет изменение окраски индикатора от синей к красной. Измерив, объем прибавленного реагента и зная его концентрацию, легко можно вычислить содержание ионов  $\text{OH}^-$  в пробе.

Обратное титрование основано на использовании двух рабочих растворов. Сначала к анализируемой пробе приливают точно измеренное количество первого рабочего раствора, в котором содержится реагент, взаимодействующий с определяемым веществом. Непрореагировавший избыток этого реагента оттитровывают с помощью второго рабочего раствора. Метод обратного титрования применяют в тех случаях, когда исследуемое вещество обладает повышенной летучестью.

В некоторых вариантах титриметрического анализа сначала проводят реакцию определяемого вещества с каким-либо реагентом, а затем титруют один из продуктов этой реакции. Такой способ называется титрованием заместителя (косвенное титрование). Например, при йодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляют избыток  $\text{KI}$ . Происходит реакция  $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2$ .

Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия.

**Задание 2. а)** Какой объем 50%-ного раствора  $\text{KOH}$  плотностью  $1,538 \text{ г/см}^3$  потребуется для приготовления 3 л 6%-ного раствора плотностью  $1,048 \text{ г/см}^3$ ?

Решение

1. Найдём массу 6% раствора.

$$m = \rho \cdot V = 1,048 \cdot 3000 = 3144 \text{ г}$$

2. Найдём массу  $\text{KOH}$ .

$$m_{(\text{KOH})} = m(p\text{-ра}) \cdot \omega = 3144 \cdot 0,06 = 188,64 \text{ г.}$$

3. Найдём массу 50% раствора.

$$m_{(50\% \text{p-ра})} = 188,64 / 0,5 = 377,28 \text{ г.}$$

4. Найдём объем 50% раствора:  $V = m / \rho = 377,28 / 1,538 = 245,3 \text{ мл.}$

Ответ:  $V = 245,3 \text{ мл.}$

**б)** Какое количество нитрата натрия нужно взять для приготовления 300 мл 0,2 М раствора?

Решение:

Расчёт ведём по молярной концентрации.  $C = m / (M \cdot V)$ .

Найдём массу соли:  $m = C \cdot M \cdot V = 0,2 \cdot 85 \cdot 0,3 = 5,1$  г

И химическое количество  $n = m/M = 5,1/85 = 0,06$  моль.

*Ответ:* Чтобы приготовить 300 мл 0,2 М раствора нитрата натрия нужно взять 5,1 г  $\text{NaNO}_3$

**Задание 3. а)** На титрование 15 мл раствора гидроксида бария  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  израсходовали 18,54 мл 0,1158 моль/л. раствора азотной кислоты. Чему равна молярная концентрация эквивалента и титр раствора щелочи? Напишите уравнение реакции.

Решение:  $2\text{HNO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

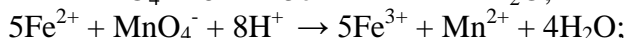
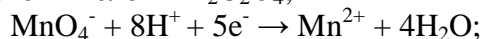
По закону эквивалентов  $C_{\text{ЭКВ1}} \cdot V_1 = C_{\text{ЭКВ2}} \cdot V_2$ ;

$C_{\text{ЭКВ}}(1/2\text{Ba}(\text{OH})_2) = 18,54 \cdot 0,1158/15 = 0,1431$  моль/л

Найдём титр.  $T(\text{Ba}(\text{OH})_2) = M_{\text{ЭКВ}} \cdot C_{\text{ЭКВ}}/1000 = 0,1431 \cdot 85,5/1000 = 0,01223$  г/мл.

**б)** В 20,00 мл раствора  $\text{FeCl}_3$  железо восстановили до  $\text{Fe}^{2+}$  и оттитровали 19,20 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1045 моль/л. Какая масса Fe содержалась в 200,00 мл этого раствора?

Решение. Основным титрантом служит раствор  $\text{KMnO}_4$ ; в паре с ним обычно используются растворы железа (II) или щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;



Здесь происходит окисление  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ . Молярная масса эквивалента железа (II) равна 55,85 г/моль. Расчёт в данном методе анализа основан на законе эквивалентов: массы реагирующих веществ прямопропорциональны молярным массам их эквивалентов.  $C_{\text{ЭКВ1}} \cdot V_1 = C_{\text{ЭКВ2}} \cdot V_2$

Найдём молярную концентрацию эквивалента соли железа.

$$19,20 \cdot 0,1045 = 20 \cdot C; C_{\text{ЭКВ}} = 0,1 \text{ моль/л}$$

Зная молярную концентрацию эквивалента соли железа, можно рассчитать массу железа в выданном растворе  $m(\text{Fe}) = M_{\text{ЭКВ}} \cdot C_{\text{ЭКВ}} \cdot V = 0,1 \cdot 55,85 \cdot 0,2 = 1,12$  г

*Ответ:*  $m(\text{Fe}) = 1,12$  г

**Задание 4. а)** Раствор серной кислоты с массовой долей 40% имеет плотность, равную 1,303 г/см<sup>3</sup>. Определите молярную, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора.

Решение. 1. Найдём массу взятого 1 л 40%-ного раствора.

$$m = \rho \cdot V = 1,303 \cdot 1000 = 1303 \text{ г}$$

2. Найдём массу и число моль кислоты.

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{р-ра}) \cdot \omega = 1303 \cdot 0,4 = 521,2 \text{ г};$$

$$n = m/M = 521,2/98 = 5,32 \text{ моль}$$

3. Найдём молярную концентрацию

$$C(x) = n(x)/V(\text{р-ра}). C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5,32/1 \text{ л} = 5,32 \text{ моль/л}$$

4. Найдём молярную концентрацию эквивалента

$$C(1/z(x)) = n(1/z(x))/V(\text{р-ра}).$$

$$C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 521,2/49 \cdot 1 \text{ л} = 10,64 \text{ моль/л}$$

5. Найдём титр раствора.

$$T \text{ м/л} = 521,2/1000 = 0,5212 \text{ г/мл}$$

**б)** Раствор серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 1,8 моль/л имеет плотность, равную 1,055 г/см<sup>3</sup>. Определите молярную концентрацию, титр раствора и массовую долю.

Решение. 1. Найдём массу взятого 1 л раствора.

$$m = \rho \cdot V = 1,055 \cdot 1000 = 1055 \text{ г}$$

2. Найдём массу кислоты.

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = c \cdot V \cdot M = 1,8 \cdot 1 \text{ л} \cdot 49 = 88,2 \text{ г};$$

3. Найдём молярную концентрацию

$$C(x) = n(x)/V(\text{р-ра}). C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 88,2/(98 \cdot 1 \text{ л}) = 0,9 \text{ моль/л}$$

4. Найдём титр

$$T = m/V = 88,2/1000 = 0,0882 \text{ г/мл}$$

5. Найдём массовую долю  $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = m/m(\text{р-ра}) = 88,2/1055 = 0,0836$  или 8,36%

*Ответ:*  $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 8,36\%$

**Задание 5.а)** Водный раствор аммиака массой 2,12 г разбавлен в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 10,0 мл разбавленного раствора затрачено титранта с концентрацией  $c(\text{HCl}) = 0,107$  моль/л объемом 8,4 мл. Рассчитайте массовую долю аммиака в исходном растворе.

Решение

1. Запишем уравнение протекающей реакции  $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

2. Расчет ведем по закону эквивалентов  $C_{\text{эқв1}} \cdot V_1 = C_{\text{эқв2}} \cdot V_2$ ;

3. Найдем молярную концентрацию аммиака

$$C_{\text{эқв}}(\text{NH}_3) = 0,107 \cdot 8,4 / 10 = 0,08988 \text{ моль/л}$$

3. Рассчитаем содержание  $\text{NH}_3$  в мерной колбе емкостью 250 мл:

$$m(\text{NH}_3) = C_{\text{эқв}}(\text{NH}_3) \cdot M_{\text{эқв}}(\text{NH}_3) \cdot V = 0,08988 \cdot 17 \cdot 0,25 = 0,382 \text{ г.}$$

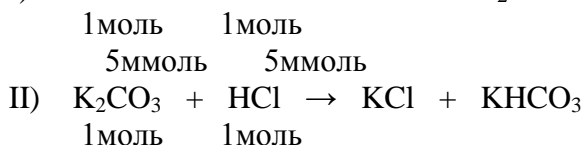
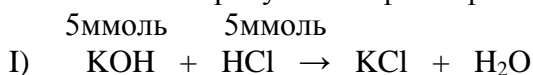
4. Массовая доля аммиака в исходном растворе равна:

$$\omega(\text{NH}_3) = 0,382 \cdot 100\% / 2,12 = 18\%$$

*Ответ:*  $\omega(\text{NH}_3) = 18\%$

**б)** В растворе содержится по 5 ммоль гидроксида калия и карбоната калия. Вычислите, какой объем соляной кислоты с молярной концентрацией хлороводорода, равной 0,105 моль/л пойдет на титрование этого раствора в присутствии фенолфталеина?

Решение 1. В присутствии фенолфталеина идут реакции



2. Такие же количества соляной кислоты вступают в реакции.  $n(\text{HCl}) = 5 + 5 = 10$  ммоль =  $10^{-2}$  моль

3. Найдём объем соляной кислоты с молярной концентрацией хлороводорода, равной 0,105 моль/л, который пойдет на титрование этого раствора в присутствии фенолфталеина.

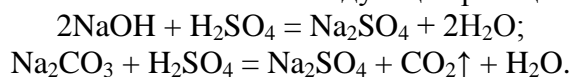
$$c = n/V; V = n/c = 10^{-2} / 0,105 = 0,095 \text{ л или } 95\text{мл.}$$

*Ответ:* 95 мл соляной кислоты с молярной концентрацией хлороводорода 0,105 моль/л,

**в)** Гидроксид натрия некоторое время хранился в открытой склянке. Для проведения анализа на степень чистоты препарата образец массой 0,115 г растворили в дистиллированной воде и оттитровали раствором серной кислоты  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,087$  моль/л. На титрование в присутствии фенолфталеина было затрачено 14,80 мл, а в присутствии метилового оранжевого – 15,40 мл титранта. Найдите массовые доли основного вещества и примесей в образце.

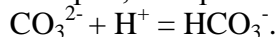
Решение

В результате неправильного хранения гидроксида натрия в образце можно ожидать примеси карбоната натрия и воды. В основе анализа лежат следующие реакции:



Из приведенных уравнений следует, что фактор эквивалентности для серной кислоты в этих реакциях равен  $1/2$ . Следовательно, молярная концентрация эквивалента титранта будет равна  $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,087 = 0,174$  моль/л.

Титрование с применением фенолфталеина заканчивают, когда в растворе устанавливается рН в диапазоне от 8,3 до 10,5. К этому моменту оттитровывается все количество гидроксида натрия и половина количества карбоната натрия, который превращается в гидрокарбонат:



При последующем титровании смеси кислотой в присутствии метилового оранжевого определяется вторая половина количества карбоната натрия:  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ .

Таким образом, объем титранта, соответствующий количеству карбоната натрия  $V'$ , равен удвоенной разнице между результатами титрования с метиловым оранжевым и фенолфталеином:

$$V' = 2(V_{\text{мо}} - V_{\text{фф}}) = 2(15,40 - 14,80) = 1,2 \text{ мл,}$$

где  $V_{\text{мо}}$  – объем кислоты, пошедшей на титрование в присутствии метилового оранжевого;  
 $V_{\text{фф}}$  – то же, в присутствии фенолфталеина.

Массу карбоната натрия рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = V'(\text{H}_2\text{SO}_4)c(\text{H}_2\text{SO}_4)M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 0,174 \text{ моль/л} \cdot 53 \text{ г/моль} = 0,011 \text{ г}.$$

Объем титранта, эквивалентный содержанию гидроксида натрия,

$$V'' = V_{\text{мо}} - V' = 15,40 - 1,2 = 14,20 \text{ мл}.$$

Массу гидроксида натрия рассчитывают по формуле:

$$m(\text{NaOH}) = V''(\text{H}_2\text{SO}_4)c(\text{H}_2\text{SO}_4)M(\text{NaOH}) = 14,20 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 0,174 \text{ моль/л} \cdot 40 \text{ г/моль} = 0,099 \text{ г}.$$

Массовые доли веществ будут соответственно равны:

$$\omega(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH})/m_{\text{образца}} \cdot 100\% = 0,099 \text{ г} / 0,115 \text{ г} \cdot 100\% = 85,9\%;$$

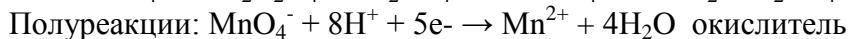
$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/m_{\text{образца}} \cdot 100\% = 0,011 \text{ г} / 0,115 \text{ г} = 9,6\%.$$

На долю воды и нетитруемых примесей осталось  $100\% - 85,9 - 9,6\% = 4,5\%$ .

$$\text{Ответ: } \omega(\text{NaOH}) = 85,9\%; \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 9,6\%; \omega(\text{H}_2\text{O}) = 4,5\%.$$

г) К подкисленному раствору оксалата натрия объемом 200 мл добавили перманганат калия массой 0,1896 г. Для окисления избытка оксалата натрия к смеси понадобилось добавить 100 мл раствора с концентрацией  $c(\text{KMnO}_4) = 0,04$  моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию раствора оксалата натрия.

Решение. 1. Уравнения процесса:



В сильноокислой среде  $\text{KMnO}_4$  количественно восстанавливается оксалат-ионом, а  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  окисляется с отдачей двух электронов.  $M_{\text{экв}}(1/5 \text{KMnO}_4) = 1/5M(\text{KMnO}_4) = 158/5 = 31,61$  г/моль

$$M_{\text{экв}}(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134/2 = 67 \text{ г/моль}.$$

2. Найдем число моль эквивалентов добавленного перманганата калия

$$n_{\text{экв}} = m/M_{\text{экв}} = 0,1896/31,61 = 0,006 \text{ моль}$$

3. Найдем число моль эквивалентов перманганата калия добавленного для окисления избытка оксалата натрия  $n_{\text{экв}} = V \cdot c(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,1 \cdot 0,04 = 0,004$  моль

4. Найдем число моль эквивалентов всего перманганата калия  $n_{\text{экв}} = 0,006 + 0,004 = 0,01$  моль

5. По закону эквивалентов  $C_{\text{экв1}} \cdot V_1 = C_{\text{экв2}} \cdot V_2$ ; число моль эквивалентов всего перманганата калия равно числу моль эквивалентов всего оксалата натрия 0,01 моль/л

6. Рассчитаем молярную концентрацию раствора оксалата натрия.

$$C_{\text{экв}} = n/V = 0,01/0,2 = 0,05 \text{ моль/л}$$

### Вариант 1

1. Что такое точка эквивалентности? Как можно ее установить?

2. В каких объемных соотношениях нужно смешать растворы соляной кислоты с массовыми долями 36 ( $\rho = 1,178$  г/см<sup>3</sup>) и 6% ( $\rho = 1,028$  г/см<sup>3</sup>), чтобы приготовить 250 мл раствора с массовой долей 12% ( $\rho = 1,057$  г/см<sup>3</sup>)?

3. Приготовить 250 мл раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/л. Вычислить титр приготовленного раствора.

4. Раствор фосфорной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 4,5 моль/л имеет плотность, равную 1,075 г/см<sup>3</sup>. Определить молярную концентрацию, титр раствора и массовую долю.

5. Какой объем раствора щелочи NaOH с молярной концентрацией эквивалента 0,1115 моль/л пойдет на титрование 0,5015 г гидрофталата калия  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ? Напишите уравнение реакции.

6. 1,7950 г железной руды растворили, железо восстановили до  $\text{Fe}^{+2}$ , раствор развели в мерной колбе до объема 250 мл. На титрование 20 мл этого раствора расходуется 18,65 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  ( $T = 0,001842$  г/мл). Какова массовая доля (%) Fe в образце?

## Вариант 2

1. Что такое титрант? Что такое титрование?
2. Приготовить 100 мл раствора карбоната натрия с массовой долей 4% ( $\rho = 1,040 \text{ г/см}^3$ ) из раствора с массовой долей 16% ( $\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$ ).
3. Приготовить 2 л раствора бензойной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  с титром, равным 0,01221 г/мл. Вычислить молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора.
4. Раствор серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 1,8 моль/л имеет плотность, равную  $1,055 \text{ г/см}^3$ . Определить молярную концентрацию, титр раствора и массовую долю.
5. Какой объем раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1210 моль/л пойдет на титрование 15 мл 0,09875 моль/л раствора щелочи KOH? Вычислить титр раствора кислоты и напишите уравнение реакции.
6. 2,9840 г х.ч. йода растворили в мерной колбе на 500 мл. Найти молярную концентрацию эквивалента раствора.

## Вариант 3

1. Какая мерная посуда используется в титриметрическом анализе?
2. В каких объемных соотношениях нужно смешать растворы щелочи KOH с массовыми долями 9% ( $\rho = 1,087 \text{ г/см}^3$ ) и 51% ( $\rho = 1,521 \text{ г/см}^3$ ), чтобы приготовить 250 мл раствора с массовой долей 15% ( $\rho = 1,137 \text{ г/см}^3$ ).
3. Приготовить 100 мл раствора гидрофталата калия  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Вычислить титр приготовленного раствора.
4. Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 5,5 моль/л имеет плотность, равную  $1,07 \text{ г/см}^3$ . Определить молярную концентрацию эквивалента, титр раствора и массовую долю.
5. На титрование навески бензойной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , растворенной в произвольном объеме, израсходовано 24,18 мл 0,1200 н раствора щелочи KOH. Чему равна масса навески бензойной кислоты? Напишите уравнение реакции.
6. Навеску технического сульфита натрия массой 5,846 г растворили в мерной колбе на 1000 мл. Полученным раствором оттитровали 20,00 мл раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0,05140 моль/л. На это пошло 23,15 мл анализируемого раствора. Найти массовую долю (%)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в образце.

## Вариант 4

1. Как можно классифицировать методы титриметрического анализа?
2. Какой объем раствора хлорной кислоты с массовой долей 18% ( $\rho = 1,114 \text{ г/см}^3$ ) надо добавить к 200 мл раствора хлорной кислоты с массовой долей 53% ( $\rho = 1,446 \text{ г/см}^3$ ), чтобы получить раствор с массовой долей 28%?
3. Приготовить 500 мл раствора гидротартрата калия  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/л. Вычислить титр приготовленного раствора.
4. Раствор фосфорной кислоты с молярной концентрацией 3,5 моль/л имеет плотность, равную  $1,175 \text{ г/см}^3$ . Определить молярную концентрацию эквивалента, титр раствора и массовую долю.
5. Вычислить молярную концентрацию эквивалента и титр раствора щелочи NaOH, если на титрование 10 мл раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л израсходовали 12,15 мл раствора щелочи. Написать уравнение реакции.
6. Сколько миллилитров раствора перманганата калия  $\Gamma$  ( $\text{KMnO}_4$ ) = 0,001562 г/мл пойдет на титрование раствора, полученного растворением 0,7580 г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в произвольном объеме воды?

## Лабораторная работа ” Кисотно-основное титрование (метод нейтрализации) ”

**Оборудование и реактивы:** аналитические весы, бюретка на 25 см<sup>3</sup>, пипетки на 10, 20 или 25 см<sup>3</sup>, колбы конические на 250 см<sup>3</sup>, мерные колбы на 100, 200 и 250 см<sup>3</sup>, воронка, ареометр, часовое стекло; бура Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, хч, раствор KOH, концентрированный раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с плотностью 1,20 г/см<sup>3</sup>, метиловый оранжевый, фенолфталеин.

Метод нейтрализации применяется для количественного определения кислот и оснований. В качестве реагентов в этом методе используются растворы сильных минеральных кислот (при анализе оснований) и щелочей (при анализе кислот). Основу метода составляет реакция нейтрализации. В методах кислотно-основного титрования основной является реакция передачи протона от титранта титруемому веществу или от титруемого вещества титранту. Реакции кислотно-основного взаимодействия характеризуются высокой скоростью, протекает строго стехиометрически. При этом происходит реакция нейтрализации  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ .

В методах кислотно-основного титрования основной является реакция передачи протона от титранта титруемому веществу или от титруемого вещества титранту. Реакции кислотно-основного взаимодействия характеризуются высокой скоростью, протекает строго стехиометрически. В качестве рабочих растворов используют растворы сильных кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и т. д.) концентрации от 0,05 до 1,0 моль/дм<sup>3</sup> или сильных оснований (NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub> и т. д.) той же концентрации. Растворы кислот устойчивы и могут храниться без изменения сколь угодно долго. Растворы щелочей также устойчивы, однако их рекомендуется хранить в парафинированной или фторопластовой посуде, чтобы не допустить взаимодействия со стеклом. Необходимо также учитывать, что растворы щелочей поглощают углекислый газ из воздуха.

Точную концентрацию титрованных растворов кислот и щелочей устанавливают по одному из первичных стандартных (установочных) веществ. Для стандартизации раствора кислоты часто используется карбонат натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (сода) или декагидрат тетрабората натрия Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O (бура). Бура при растворении взаимодействует с водой:  $B_4O_7^{2-} + 3H_2O = 2H_3BO_3 + 2BO_2^-$  и образовавшийся метаборат титруют кислотой:  $BO_2^- + H^+ + H_2O = H_3BO_3$

Таким образом, на 1 моль буры при титровании расходуется 2 моль H<sup>+</sup>:  $Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3$  и молярная масса эквивалента буры равна:

$$M(1/2Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 1/2M(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 381,42/2 = \mathbf{190,71 \text{ г/моль}}$$

Достоинством буры как вещества для установки титра является большая молярная масса эквивалента. Значительно сокращает затраты времени на приготовление титрованных растворов применение специальных ампул, выпускаемых промышленностью (фиксаналов). Фиксаналы содержат точно известное количество вещества. Растворение или разбавление содержимого фиксанала в мерной колбе позволяет сразу получить титрованный раствор.

### *1. Приготовление стандартизованного раствора серной кислоты*

**Ход работы.** Лабораторная работа проводится в несколько этапов. Сначала из рассчитанной навески готовят стандартный раствор тетрабората натрия (буры). Затем делают расчет и готовят раствор серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента ~0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Наконец, стандартизируют полученный раствор кислоты по буре.

**1. Приготовление стандартного раствора буры.** Масса навески буры для приготовления раствора объемом 250 см<sup>3</sup> с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л равна:  $m = C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв}} \cdot V = 0,1 \cdot 190,71 \cdot 0,25 = 4,7678 \text{ (г)}$ .

Для приготовления этого же раствора объемом 200 или 100 см<sup>3</sup> необходимо:

$$m = 0,1 \cdot 190,71 \cdot 0,2 = 3,8142 \text{ (г);}$$

$$m = 0,1 \cdot 190,71 \cdot 0,1 = 1,9071 \text{ (г)}$$

Навеску буры не обязательно брать точно по расчету (уходит много времени на взвешивание). Можно брать навески в пределах расчетных масс, но с точностью до 0,0002 г. Соответствующую навеску берут на аналитических весах в стаканчик или бюкс и переносят через воронку в мерную колбу, для объема которой велся расчет (250, 200 или 100 см<sup>3</sup>). Струей горячей воды из промывалки смывают всю буру в мерную колбу. Растворив буру, колбу охлаждают под

краном, доводят дистиллированной водой объем раствора до метки по нижнему мениску и тщательно перемешивают раствор.

Вычисляют титр приготовленного раствора делением массы навески на объем раствора. Например, для приготовления 250 см<sup>3</sup> раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм<sup>3</sup> взяли навеску массой 4,7475 г.

Тогда титр раствора равен  $T = m/V = 4,7475/250 = 0,01899$  г/см<sup>3</sup>.

Молярная концентрация вещества-эквивалента буры равна  $C_{\text{эkv}} = 0,01899 \cdot 1000/190,71 = 0,09957$  моль/дм<sup>3</sup>.

## **2. Приготовление раствора серной кислоты объемом 250 см<sup>3</sup> с молярной концентрацией вещества-эквивалента ~0,1 моль/дм<sup>3</sup>.**

Молярная масса эквивалента серной кислоты в ее реакции с бурой равна  $98/2 = 49$  г/моль.

В 250 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента ~0,1 моль/дм<sup>3</sup> должно содержаться:

$$m = C_{\text{эkv}} \cdot M_{\text{эkv}} \cdot V = 0,1 \cdot 49 \cdot 0,25 = 1,225 \text{ г.}$$

$$\text{Для } 200 \text{ см}^3 \text{ раствора } m = 0,1 \cdot 49 \cdot 0,2 = 0,98 \text{ г.}$$

Наливают в высокий мерный цилиндр (например, на 500 см<sup>3</sup>) имеющийся концентрированный раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и, опустив в нее соответствующий ареометр (денсиметр), определяют плотность. Если она, например, оказалась 1,20 г/см<sup>3</sup>, то по таблице плотностей находят, что раствор содержит 27,72% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Вычисляют, в каком количестве 27,72%-ного раствора этой кислоты содержится нужное число граммов (1,225 г для 250 см<sup>3</sup> или 0,98 г для 200 см<sup>3</sup> раствора) чистой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. По определенному значению плотности вычисляют требуемые объемы 27,72%-ной кислоты для приготовления 250 см<sup>3</sup> и 200 см<sup>3</sup> раствора кислоты с молярной концентрацией эквивалента ~0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

27,72 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> содержится в 100 г раствора

$$1,225 \text{ г H}_2\text{SO}_4 \text{ — } x \text{ г}$$

$$x = 4,419 \text{ г (для } 250 \text{ см}^3 \text{ раствора)} \quad V = m/\rho = 4,419/1,20 = 3,68 \approx 3,7 \text{ см}^3$$

или 27,72 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 100 г раствора

$$0,98 \text{ г H}_2\text{SO}_4 \text{ — } x \text{ г}$$

$$x = 3,535 \text{ г (для } 200 \text{ см}^3 \text{ раствора)} \quad V = m/\rho = 3,535/1,20 = 2,95 \approx 3,0 \text{ см}^3.$$

С помощью бюретки или узким маленьким цилиндром отмеривают вычисленные объемы 27,72%-ного раствора серной кислоты в мерные колбы на 250 или 200 см<sup>3</sup>, разбавляют дистиллированной водой до метки по нижнему мениску и перемешивают полученный раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с молярной концентрацией вещества эквивалента ~0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

## **3. Стандартизация приготовленного раствора серной кислоты по стандартному раствору буры**

Вынутую из штатива и тщательно вымытую бюретку дважды ополаскивают небольшими порциями приготовленной серной кислоты и с помощью воронки заполняют бюретку раствором кислоты так, чтобы его мениск был несколько выше нулевого деления. Затем, убрав воронку и несколько наклонив бюретку, подставляют под нее стакан для отходов. Потом отгибают стеклянный наконечник на резиновой трубке вверх и, приоткрыв зажим, полностью удаляют из резиновой трубки и наконечника пузырьки воздуха. Закрепляют бюретку в штативе и доводят уровень раствора до нулевого деления, держа глаза на одном уровне с делением.

Затем предварительно вымытой и дважды ополоснутой раствором буры пипеткой отмеривают 25, 20 или 10 см<sup>3</sup> раствора буры из мерных колб на 250, 200 или же 100 см<sup>3</sup> соответственно и переносят в коническую колбу, прибавляют 2 или 1 каплю метилового оранжевого (раствор при этом окрасится в желтый цвет). В другой конической колбе готовят так называемый «свидетель». Для этого в такую же коническую колбу отмеряют 50 или 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, прибавляют 2-1 капли метилового оранжевого и 2 или 1 каплю (в зависимости от взятого объема воды) приготовленного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, отчего раствор окрасится в бледно-розовый цвет.

Далее на основание штатива кладут лист белой бумаги, подставляют колбу с раствором буры под бюретку и приливают из нее в колбу вначале небольшими порциями, а затем по каплям раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, непрерывно перемешивая содержимое колбы плавными круговыми движениями.

Титрование заканчивают, когда желтая окраска раствора буры перейдет в бледно-розовую, сходную с окраской раствора «свидетеля», от одной избыточной капли кислоты. Затем записывают затраченный на титрование объем кислоты (отсчет по бюретке). Титрование повторяют до сходящихся отсчетов, т. е. когда они будут отличаться не более чем на  $0,1 \text{ см}^3$ . Титрование проводят 3 раза. По полученному усредненному значению объема  $V_{\text{ср}}$  проводят расчет концентрации приготовленного раствора серной кислоты.

*Расчёт.* Молярную концентрацию эквивалента  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вычисляют из соотношения  $C_{\text{экв1}} \cdot V_1 = C_{\text{экв2}} \cdot V_2$ ;  $C_{\text{экв}}(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \cdot 10$  (или  $20,25$ )/ $V_{\text{ср}} = A$

Пример. Если на титрование  $25 \text{ см}^3$  раствора буры с молярной концентрацией эквивалента  $0,1$  моль/л пошло  $24,56 \text{ см}^3$  серной кислоты, то

$$25 \cdot 0,1 = 24,56 \cdot C_{\text{экв}}; C_{\text{экв}}(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1018 \text{ моль/дм}^3.$$

Аналогично производится расчет молярной концентрации эквивалента кислоты и для объемов  $20$  и  $10 \text{ см}^3$ .

Стандартизированный раствор серной кислоты необходим для дальнейшей работы.

## **II. Определение содержания щелочи (KOH) в растворе**

**Ход работы.** Определение содержания щелочи в растворе выполняется аналогично определению молярной концентрации эквивалента серной кислоты по тетраборату натрия.

Взять выданную преподавателем мерную колбу на  $100 \text{ мл}$  ( $200$  или  $250 \text{ см}^3$ ) с определенным количеством раствора щелочи (например KOH), довести объем раствора дистиллированной водой до метки, тщательно перемешать и приступить к титрованию, заполнив бюретку стандартизированным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Пипетку промыть водой, ополоснуть анализируемым раствором щелочи; в колбу для титрования отмерить и перенести  $10 \text{ см}^3$  ( $20$  или  $25 \text{ см}^3$ , если раствор брался из мерных колб на  $200$  или  $250 \text{ см}^3$ ), прибавить 2 или 1 каплю метилоранжа (в зависимости от взятого объема щелочи) и титровать до перехода желтой окраски индикатора в бледно-розовую. Титрование проводят 3 раза. По полученному усредненному значению объема  $V_{\text{ср}}$  проводят расчет концентрации щелочи и ее массы в растворе, выданном для анализа.

$$C_{\text{экв1}} \cdot V_1 = C_{\text{экв2}} \cdot V_2; C_{\text{экв}}(\text{KOH}) = V_{\text{ср}} \cdot A / 10 = B \text{ моль/дм}^3$$

Содержание KOH в мерной колбе емкостью  $100 \text{ см}^3$ :

$$m(\text{KOH}) = C_{\text{экв}}(\text{KOH}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{KOH}) \cdot V = B \cdot 56,1 \cdot 0,1 = C \text{ г.}$$

Аналогично рассчитывают содержание KOH, если раствор щелочи выдан в мерных колбах объемом  $200$  или  $250 \text{ см}^3$ .

### **Расчёт погрешностей анализа:**

а) абсолютная погрешность  $\Delta x = m(\text{KOH}) - \mu$ ,

где  $\mu$  – истинное содержание анализируемого компонента (данные у преподавателя).

б) относительная погрешность  $s = (\Delta x/\mu) \cdot 100\%$

## **Лабораторная работа**

### **“Определение содержания соляной и фосфорной кислот при их совместном присутствии в растворе”**

**Оборудование и реактивы:** аналитические весы, бюретка на  $25 \text{ см}^3$ , пипетки на  $10$ ,  $20$  или  $25 \text{ см}^3$ , колбы конические на  $250 \text{ см}^3$ , мерные колбы на  $100$ ,  $200$  и  $250 \text{ см}^3$ , воронка, ареометр, часовое стекло; соляная кислота, растворы  $0,1 \text{ M}$  NaOH и фосфорной кислоты, метиловый оранжевый, фенолфталеин.

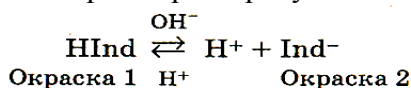
Определение содержания смеси соляной и фосфорной кислот в растворе может быть проведено методом прямого кислотно-основного титрования с использованием двух индикаторов: метилового оранжевого и фенолфталеина.

Индикаторы кислотно-основного титрования – это сложные органические вещества, которые способны изменять свою окраску в зависимости от pH раствора. Известно около  $200$  кислотно-основных индикаторов, относящихся к различным классам органических соединений. Наиболее широкое распространение получили индикаторы группы трифенилметана (фенолфталеин, ти-



молфталейн, феноловый красный, кристаллический фиолетовый и др.) и группы азосоединений (метилоранж, метиловый красный и др.). Кроме индивидуальных, для титрования часто применяют смешанные индикаторы, представляющие собой смеси двух, трех или более индикаторов, которые дают более четкие переходы окраски при изменении рН растворов.

Механизм изменения окраски индикаторов при изменении кислотности среды обычно рассматривается с позиций ионной теории. Согласно ионной (протолитической) теории, кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые органические кислоты HInd или основания IndOH, которые в растворах могут существовать в ионизированной и не-ионизированной формах. Эти формы окрашены в разный цвет и находятся в равновесии, зависящем от рН среды. Например, свойства кислотных индикаторов характеризуются следующим равновесием:



Изменение кислотности раствора приводит к смещению равновесия диссоциации либо вправо (увеличение рН), либо влево (уменьшение рН). Это сопровождается изменением соотношения молекулярной и ионной форм индикатора и, следовательно, изменением окраски раствора. Для большинства кислотно-основных индикаторов интервал перехода окраски составляет примерно 2 единицы рН: от  $\text{pH}_1 = \text{pK} - 1$  до  $\text{pH}_2 = \text{pK} + 1$ . Кроме интервала перехода окраски, индикаторы характеризуют показателем титрования  $\text{pT}$ . **Показатель титрования  $\text{pT}$**  – это значение рН в пределах интервала перехода окраски, при котором наблюдается наиболее резкое изменение цвета индикатора и заканчивается титрование. Показатель титрования  $\text{pT}$  обычно равен рН раствора, при котором концентрации обеих окрашенных форм индикатора равны, т.е.  $[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$  и тогда соблюдается равенство:  $\text{pT} = \text{pH} = \text{pK}$ .

В химических справочниках обычно указываются окраски кислотной и основной форм индикатора, значения интервала перехода окраски и методика приготовления раствора индикатора. Например, интервал перехода окраски индикатора метилоранжа (метиловый оранжевый) находится в пределах рН от 3,1 до 4,4. При  $\text{pH} > 4,4$  метилоранж – желтый, при  $\text{pH} < 3,1$  – розовый, в интервале от рН 3,1 до рН 4,4 окраска его постепенно изменяется из розовой в желтую. Показатель титрования метилоранжа равен 4,0. Другой индикатор – фенолфталеин – при  $\text{pH} < 8$  бесцветный, в интервале рН от 8,0 до 10,0 окраска из бледно-розовой постепенно переходит в ярко-малиновую. Показатель титрования для фенолфталеина равен 9. Интервал перехода окраски индикатора метилового красного от рН 4,4 до рН 6,2. При  $\text{pH} < 4,4$  этот индикатор имеет красный цвет, при  $\text{pH} > 6,2$  – желтый. Показатель титрования для этого индикатора равен 5.

Индикаторы применяют либо в виде растворов, несколько капель, которых добавляют к испытуемому раствору, либо в виде индикаторных реактивных бумаг, представляющих собой кусочки фильтровальной бумаги, пропитанные раствором индикатора и высушенные. При определении рН на индикаторную бумагу наносят несколько капель испытуемого раствора и по окраске бумаги судят (приблизительно) о его значении. Различные индикаторы изменяют свой цвет при разных значениях рН, что позволяет подобрать во всем диапазоне шкалы подходящий индикатор или индикаторную бумагу. Часто применяют универсальные индикаторы смеси индикаторов, приобретающих различный цвет при нескольких значениях рН, что позволяет ориентировочно судить о его значении. Универсальные бумаги на обложке имеют сравнительную цветную шкалу значений рН.

Важной характеристикой титриметрических методов являются *кривые титрования*. Они показывают графическую зависимость концентрации участника реакции, протекающей при титровании (или логарифма концентрации, или какого-то свойства либо характеристики раствора), от объема добавленного титранта (или от степени оттитрованности). Например, для реакций кислотно-основного взаимодействия такой характеристикой раствора является его рН.

Экспериментальные кривые титрования получают, измеряя какую-либо характеристику системы в ходе титрования (оптическую плотность, силу диффузионного тока и т. д.), изменяющуюся в зависимости от объема добавленного титранта, и строят соответствующий график. На оси абсцисс откладывают количество прибавленного реагента, а на оси ординат (в случае ли-

нейных кривых) - значения величин, линейно изменяющихся с изменением концентрации одного из реагирующих веществ (электрическая проводимость, оптическая плотность и др.). При построении логарифмических кривых на оси ординат откладывают значения величин, линейно связанных с логарифмами концентраций реагирующих веществ (например, pH). Как видно из кривой титрования на рисунке 1, сильная кислота в присутствии слабой может быть оттитрована, если сила кислот заметно различается. В качестве примера взята смесь 0,1 М HCl и 0,1 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Поскольку в водной среде ион водорода, отдаваемый HCl, и первый ион водорода H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pK<sub>a1</sub> = 2) неразличимы, первая точка эквивалентности C<sub>1</sub> соответствует суммарной концентрации HCl и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Вторая точка эквивалентности C<sub>2</sub> соответствует титрованию второго иона водорода H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pK<sub>a2</sub> = 7), поэтому по разности объемов титранта C<sub>2</sub> и C<sub>1</sub> можно найти концентрацию фосфорной кислоты. По этим же результатам можно рассчитать и концентрацию HCl. Точки B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> и B<sub>3</sub> — точки с максимальной буферной емкостью.

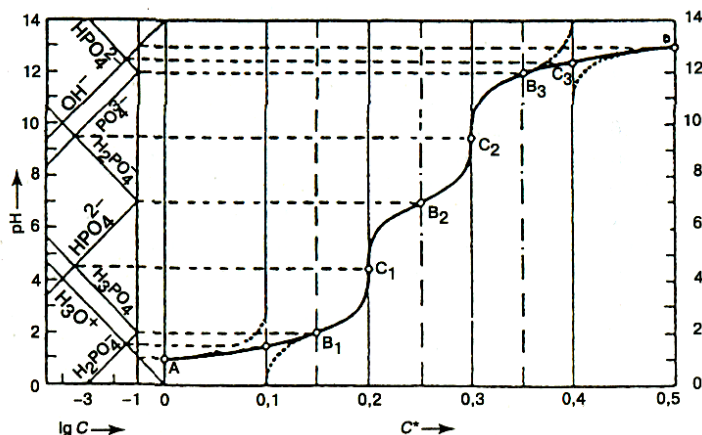
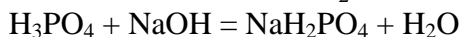
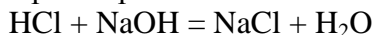
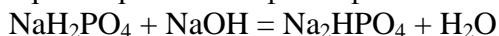


Рис. 1. Кривая титрования смеси 0,1 М HCl и 0,1 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> раствором NaOH в воде

При титровании смеси HCl и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> с метиловым оранжевым идут реакции:



При титровании с фенолфталеином к ним добавляется



Если  $V_1$  — объем NaOH, израсходованный на титрование с метиловым оранжевым, а  $V_2$  — с фенолфталеином, то разность ( $V_2 - V_1$ ) соответствует титрованию H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> по второй ступени.

Массу H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> можно рассчитать по формуле  $m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \text{Сэкв}(\text{NaOH}) \cdot (V_2 - V_1) / 1000 \cdot \text{Мэкв}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ .

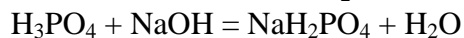
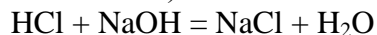
На титрование HCl израсходовано  $V_1 - (V_2 - V_1) = (2V_1 - V_2)$  мл щелочи и, следовательно  $m(\text{HCl}) = \text{Сэкв}(\text{NaOH}) \cdot (2V_1 - V_2) / 1000 \cdot \text{Мэкв}(\text{HCl})$

**Ход работы.** Вынутую из штатива и тщательно вымытую бюретку дважды ополаскивают небольшими порциями стандартного раствора щелочи ( $\text{Сэкв}(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ ) и с помощью воронки заполняют бюретку раствором щелочи так, чтобы его мениск был несколько выше нулевого деления. Затем, убрав воронку и несколько наклонив бюретку, подставляют под нее стакан для отходов. Потом отгибают стеклянный наконечник на резиновой трубочке вверх и, открыв зажим, полностью удаляют из резиновой трубочки и наконечника пузырьки воздуха. Закрепляют бюретку в штативе и доводят уровень раствора до нулевого деления, держа глаза на одном уровне с делением.

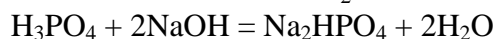
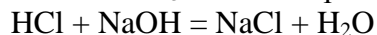
Полученный для анализа раствор смеси кислот HCl и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в мерных колбах емкостью 250, 200 или 100 см<sup>3</sup> довести дистиллированной водой до метки и хорошо перемешать.

Пипеткой из колбы 250 см<sup>3</sup> отмерить 25 см<sup>3</sup> (20 или 10 см<sup>3</sup> из мерных колб на 200 или 100 см<sup>3</sup>) полученного и доведенного до метки раствора, перенести в колбу для титрования, добавить 1–2 капли индикатора **метилового оранжевого** (раствор при этом окрасится в розовый цвет) и титровать из бюретки стандартизированным раствором щелочи **до появления желтоватого окрашивания**, не исчезающего в течение 1–2 мин. В другой конической колбе готовят так

называемый «свидетель». Для этого в такую же коническую колбу отмеряют 50 или 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, прибавляют 2-1 капли метилового оранжевого и 2 или 1 каплю (в зависимости от взятого объема воды) приготовленного раствора щелочи, отчего раствор окрасится в желтоватый цвет. Титрование повторить 2-3 раза. Получают средний объем  $V_1$  NaOH, израсходованный на титрование с метиловым оранжевым смеси HCl и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> по первой ступени (как одноосновной).



Затем снова пипеткой из колбы 250 см<sup>3</sup> отмерить 25 см<sup>3</sup> (20 или **10 см<sup>3</sup>** из мерных колб на 200 или **100 см<sup>3</sup>**) полученного и доведенного до метки раствора, перенести в колбу для титрования, добавить 1–2 капли индикатора **фенолфталеина** и титровать из бюретки стандартизированным раствором щелочи **до появления бледно-малинового окрашивания**, не исчезающего в течение 1-2 мин. В другой конической колбе готовят так называемый «свидетель». Для этого в такую же коническую колбу отмеряют 50 или 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, прибавляют 2-1 капли фенолфталеина и 2 или 1 каплю (в зависимости от взятого объема воды) приготовленного раствора щелочи, отчего раствор окрасится в бледно-малиновый цвет. Титрование повторить 2-3 раза. Получают средний объем  $V_2$  NaOH, израсходованный на титрование с фенолфталеином смеси HCl и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> по второй ступени (как двухосновной).



Вычисление. Если  $V_1$  – объем NaOH, израсходованный на титрование с метиловым оранжевым, а  $V_2$  – с фенолфталеином, то разность  $(V_1 - V_2)$  соответствует титрованию H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> по второй ступени



Массу H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> можно рассчитать по формуле:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = C_{\text{экв}}(\text{NaOH}) \cdot (V_2 - V_1) / 1000 \cdot M_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot 250 / 25 \quad (\text{или } 100 / 10) = 0,1 \cdot (V_2 - V_1) / 1000 \cdot 98 \cdot 10 = A$$

и, следовательно, массу HCl

$$m(\text{HCl}) = C_{\text{экв}}(\text{NaOH}) \cdot (2V_1 - V_2) / 1000 \cdot M_{\text{экв}}(\text{HCl}) \cdot 250 / 25 \quad (\text{или } 100 / 10) = 0,1 \cdot (2V_1 - V_2) / 1000 \cdot 36,5 \cdot 10 = B$$

Расчёт погрешностей анализа

а) абсолютная погрешность  $\Delta x = m(\text{H}_3\text{PO}_4) - \mu$ , или  $\Delta x = m(\text{HCl}) - \mu$

где  $\mu$  – истинное содержание анализируемого компонента (данные у преподавателя).

б) относительная погрешность  $s = (\Delta x / \mu) \cdot 100\%$

### Лабораторная работа

#### “Определение содержания аммиака в аммонийных солях”

**Обратное титрование** основано на использовании двух рабочих растворов. Сначала к анализируемой пробе приливают точно измеренное количество первого рабочего раствора, в котором содержится реагент, взаимодействующий с определяемым веществом. Непрореагировавший избыток этого реагента оттитровывают с помощью второго рабочего раствора. Метод обратного титрования применяют в тех случаях, когда исследуемое вещество обладает повышенной летучестью.

Этот метод можно использовать для анализа аммонийных солей. В этом случае к навеске приливают определённый объём стандартизированного раствора щелочи (NaOH или KOH), взятый в избытке, и нагревают. При этом идет реакция с удалением аммиака:



Когда аммиак будет полностью удалён, остаток щелочи оттитровывают кислотой способом обратного титрования. По разности между исходным и оставшимся количеством щелочи вычисляют, сколько NaOH вступило в реакцию с солью и сколько было самой соли.

**Оборудование и реактивы:** аналитические весы, бюретка на 50 см<sup>3</sup>, пипетки на 20,25 и 50 см<sup>3</sup>, стаканы на 250 см<sup>3</sup>, мерные колбы на 200 и 250 см<sup>3</sup>, воронка, часовое стекло; 0,1М соляная кислота, раствор 0,1М NaOH, сухие соли сульфата аммония, нитрата аммония, хлорида аммония, лакмусовая бумага.

**Ход работы.** Взять в стаканчик на аналитических весах навеску одной из солей (с точностью до 0,0002 г)

сульфата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> массой около 1,7 г ω(NH<sub>3</sub>) ~ 25,75%

нитрата аммония NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> массой около 1,7 г ω(NH<sub>3</sub>) ~ 21,25%

хлорида аммония NH<sub>4</sub>Cl массой около 2,0-2,1 г ω(NH<sub>3</sub>) ~ 31,77%

Перенести в мерную колбу на 250 (200) см<sup>3</sup>, растворить соль в дистиллированной воде, довести объем раствора до метки и тщательно перемешать. Ополоснутой полученным раствором соли пипеткой перенести 25 (20) см<sup>3</sup> его в стакан ( три повторности), что составляет 1/10 часть и приливать точно 50 см<sup>3</sup> раствора NaOH известной молярной концентрации вещества эквивалента (около 0,1моль/дм<sup>3</sup>). Затем раствор в стакане нагреть на водяной бане до полного удаления аммиака. Полноту удаления аммиака проверить смоченной водой красной лакмусовой бумажкой, внесенной в выделяющиеся пары над стаканом. Если лакмусовая бумажка посинеет, то удаление NH<sub>3</sub> не полное.

После удаления NH<sub>3</sub> раствор охладить, при необходимости прибавить немного дистиллированной воды, прилить 1-2 капли метилового оранжевого и оттитровать щелочь в стакане раствором соляной кислоты с молярной концентрации вещества эквивалента 0,1моль/ дм<sup>3</sup>, предварительно залитой в бюретку до нулевого деления. Титрование повторить, взять средний отсчет объема кислоты и сделать расчет. Титрование проводят 3 раза; полученные результаты усредняют.

Вычисление.

Содержание аммиака (в процентах) в анализируемом образце сульфата аммония можно вычислить по уравнению

$$\text{NH}_3 \% = \frac{(\text{С}_{\text{ЭКВ}_{\text{NaOH}}} \cdot V_{\text{NaOH}} - \text{С}_{\text{ЭКВ}_{\text{HCl}}} \cdot V_{\text{HCl}}) \cdot \text{М}_{\text{ЭКВ}_{\text{NH}_3}} \cdot 100\% \cdot 10}{m \cdot 1000}$$

где С<sub>ЭКВ<sub>NaOH</sub></sub> и С<sub>ЭКВ<sub>HCl</sub></sub> – молярные концентрации вещества эквивалента растворов NaOH и HCl;

V<sub>NaOH</sub> и V<sub>HCl</sub> – объемы растворов щелочи и кислоты, затраченные на определение, см<sup>3</sup>;

m – масса навески образца соли, г;

М<sub>ЭКВ<sub>NH<sub>3</sub></sub></sub> - молярная масса эквивалента аммиака, равная 17 г/моль.

Выражение (С<sub>ЭКВ<sub>NaOH</sub></sub> · V<sub>NaOH</sub> – С<sub>ЭКВ<sub>HCl</sub></sub> · V<sub>HCl</sub>) показывает число эквивалентов щелочи, вступившей в реакцию. Однако 1 эквивалент NaOH вытесняет 1 эквивалент NH<sub>3</sub>. Умножая эту разницу на 17, можно найти массу выделившегося NH<sub>3</sub> в граммах и далее в процентах.

Подобные определения широко используется в сельскохозяйственном анализе.

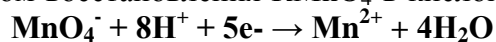
### **Лабораторная работа** **Окислительно-восстановительное титрование (оксидиметрия)** **“Перманганатометрия”**

Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе ряда методов титриметрического анализа, которые объединяются под общим названием *оксидиметрия*. В качестве рабочих растворов (титрантов) в оксидиметрии применяют растворы окислителей и восстановителей. Во всех методах оксидиметрии окислители и восстановители реагируют между собой в строго определенных массовых соотношениях, соответствующих их эквивалентам, и при этом происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав молекул окислителя и восстановителя. Поэтому для определения молярной массы эквивалента окислителя необходимо его молекулярную массу разделить на число электронов, приобретаемых в данной реакции одной молекулой окислителя. Для определения молярной массы эквивалента восстановителя

необходимо его молярную массу разделить на число отданных электронов одной молекулой восстановителя в данной реакции.

Методы оксидиметрии позволяют с помощью рабочих растворов окислителей количественно определять в растворах или смесях разнообразные восстановители: соединения железа (II), олова (II), сульфиты, сульфиды, арсениты, оксалаты, пероксид водорода и др. С помощью рабочих растворов восстановителей можно определить различные окислители: дихроматы, хлор, гипохлориты, хлориты, бром, броматы, йод, йодаты, пероксид водорода и др.

**Метод перманганатометрии** основан на реакциях окисления различных веществ перманганатом калия. Окисление проводят в сильноокислой среде, в которой перманганат-ион проявляет наиболее сильные окислительные свойства. Стандартный окислительный потенциал пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  составляет 1,51 В, поэтому перманганат калия способен реагировать с большинством восстановителей. Продуктом восстановления  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде является почти бесцветный ион  $\text{Mn}^{2+}$ .

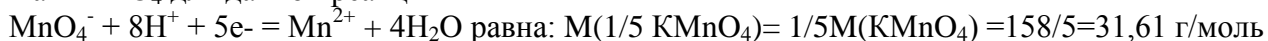


В паре с основным рабочим раствором окислителя  $\text{KMnO}_4$  используются рабочие растворы восстановителей - сульфата железа (II) или щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . В реакции с перманганатом калия в кислой среде  $\text{FeSO}_4$  переходит в сульфат железа (III), а щавелевая кислота окисляется до  $\text{CO}_2$ . Метод перманганатометрии широко применяют на практике для определения восстановителей и окислителей, а также веществ, не проявляющих окислительных или восстановительных свойств (например, для определения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в материалах как небиологического, так и биологического происхождения).

### 1. Приготовление стандартизированного раствора перманганата калия

Стандартный раствор  $\text{KMnO}_4$  нельзя приготовить из точно рассчитанной навески. Это объясняется тем, что  $\text{KMnO}_4$  как сильный окислитель легко восстанавливается органическими веществами (бумага, резина, пыль и пр.) до  $\text{MnO}_2$ . Из имеющегося в продаже кристаллического  $\text{KMnO}_4$  нельзя приготовить первичный стандартный раствор, поскольку даже препарат марки «хч» (химически чистый) не отвечает требованиям, предъявляемым к исходным веществам. Он всегда содержит в качестве примесей следы  $\text{MnO}_2$ , который способен катализировать реакцию окисления воды перманганатом. Поэтому как твердый заводского изготовления  $\text{KMnO}_4$ , так и его растворы содержат примесь  $\text{MnO}_2$  каталитически ускоряющую процесс разложения перманганата:  $4\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{MnO}_2 + 4\text{KOH} + 3\text{O}_2$ . Такое же воздействие оказывает прямой солнечный свет. В связи с этим из  $\text{KMnO}_4$  готовят раствор вторичного стандарта, который хранят в темных бутылках. Поэтому раствор  **$\text{KMnO}_4$**  в начале готовят **приблизительной концентрации**. По указанным выше причинам сначала готовят раствор  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией, приблизительно равной требуемой (обычно 0,02 или 0,05 моль/л), и оставляют его на несколько дней до полного осаждения  $\text{MnO}_2$ . После этого раствор  $\text{KMnO}_4$  отбирают для работы с помощью сифона так, чтобы осадок  $\text{MnO}_2$  остался на дне.

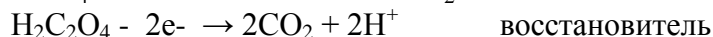
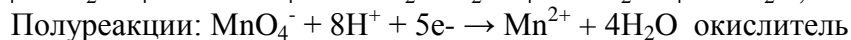
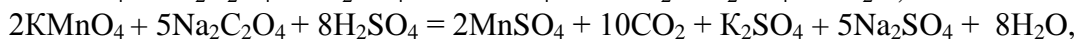
**Расчет навески.** Для приготовления 1 л приблизительно 0,05 моль/л титранта при титровании в кислой среде навеску  $\text{KMnO}_4$  рассчитывают следующим образом. Молярная масса эквивалента  $\text{KMnO}_4$  для данной реакции



Масса навески  $\text{KMnO}_4$  для приготовления **1000мл** раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л равна:  $m = \text{Сэkv} \cdot \text{Мэkv} \cdot V = 0,05 \cdot 31,61 \cdot 1 = \mathbf{1,58 \text{ г KMnO}_4}$

Можно на технических весах взять навеску массой приблизительно 1,58 г  $\text{KMnO}_4$ , перенести ее в мерную колбу на 1 л и растворить, в свежеперегнанной горячей воде. Затем раствор выдерживают в темном месте 5-7 дней для установления стабильной концентрации и сливают раствор над осадком в другую колбу. Приготовленный раствор необходимо стандартизировать по щавелевой кислоте или оксалату натрия. В качестве стандартных веществ для определения концентрации раствора  $\text{KMnO}_4$  используют безводный оксалат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или дигидрат щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Эти вещества после соответствующей их подготовки отвечают всем требованиям, предъявляемым к исходным веществам, и потому их можно использовать для приготовления стандартных растворов.

**2. Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты (или оксалата натрия) с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.** Перманганат калия при титровании в сернокислой среде взаимодействует со щавелевой кислотой или оксалатом натрия по уравнениям



$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  как слабый электролит при диссоциации по второй ступени в сильноокислой среде существует в виде молекул. В сильноокислой среде  $\text{KMnO}_4$  количественно восстанавливается щавелевой кислотой. В обоих случаях  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  окисляется с отдачей двух электронов. Поэтому  $\text{M}_{\text{экв}}(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126/2 = 63$  г/моль;  $\text{M}_{\text{экв}}(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134/2 = 67$  г/моль.

**Расчет навески.** Если необходимо приготовить 250 мл раствора  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л, то

$$m = \text{С}_{\text{экв}} \cdot \text{M}_{\text{экв}} \cdot V = 0,1 \cdot 67,0 \cdot 0,25 = 1,675 \text{ г } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$m = \text{С}_{\text{экв}} \cdot \text{M}_{\text{экв}} \cdot V = 0,1 \cdot 63,0 \cdot 0,25 = 1,5760 \text{ г } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

Нет необходимости брать абсолютно точно рассчитанные массы навесок (уходит много времени). Обычно берут на аналитических весах навеску, близкую к расчетной, но взвешенную с точностью до 0,0002. Например, навеску щавелевой кислоты для приготовления 250 мл раствора взяли в стеклянном стаканчике или бюксе не 1,5760 г, как по расчету, а 1,5584 г. Эту навеску с помощью воронки переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, растворяют в дистиллированной воде, тщательно смывая стаканчик или бюкс, доводят уровень раствора до метки по нижнему мениску и хорошо перемешивают. Навеска была меньше расчетной. Поэтому находим титр полученного раствора:  $T = m/V = 1,5584/250 = 0,006233$  г/мл. и рассчитываем молярную концентрацию эквивалента  $\text{С}_{\text{экв}} = T \cdot 1000/\text{M}_{\text{экв}} = 0,006233 \cdot 1000/63,0 = 0,09877$  моль/л

**3. Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте или оксалату натрия.** В предварительно вымытую и ополоснутую раствором  $\text{KMnO}_4$  бюретку заливают стандартизуемый раствор перманганата калия до нулевого деления по верхнему мениску. Так как раствор  $\text{KMnO}_4$  имеет темную окраску, то нулевое деление на бюретке и отсчеты объема при титровании следует определять **по верхнему краю мениска.**

**Ход определения.** Пипеткой, промытой и ополоснутой стандартным раствором щавелевой кислоты или оксалатом натрия, отмеряют 25 мл, если готовилось 250 мл раствора, 20 или 10 мл, если готовилось соответственно 200 мл или 100 мл стандартного раствора, и переносят в коническую колбу для титрования. Затем мерным цилиндром отмеряют 8-10 мл 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (или 8 и 6 мл для 20 и 10 мл раствора соответственно). Содержимое колбы нагревают на плитке до 70-90°C, т. е. до начала запотевания внутренних стенок колбы для титрования (не допуская кипения) и горячий раствор титруют залитым в бюретку перманганатом калия медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании раствора круговым движением. Каждую последующую каплю добавляют после обесцвечивания предыдущей. Сначала обесцвечивание идет медленно, но по мере накопления ионов  $\text{Mn}^{2+}$  обесцвечивание заметно ускоряется. После появления в реакционной смеси катализатора - ионов  $\text{Mn}^{2+}$  - реакция становится автокаталитической и протекает с большой скоростью, так что последующие порции раствора  $\text{KMnO}_4$  в ходе титрования обесцвечиваются сразу же. Титрование заканчивают при появлении бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Повторять титрование до получения трех сходящихся, т. е. отличающихся друг от друга не более чем на 0,1 мл, результатов. По результатам титрования рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора  $\text{KMnO}_4$ .

**Расчет.**  $\text{С}_{\text{экв}}(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,1 \cdot 10$  (или 20,25)/ $V_{\text{тсп}} = A$

Раствор  $\text{KMnO}_4$  с установленной концентрацией ( $A$ ) в свою очередь может служить вторичным стандартным раствором для стандартизации раствора восстановителя метода  $\text{FeSO}_4$ . Это титрование выполняется на холоду, так как нагревание раствора ускоряет побочную реакцию окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  кислородом воздуха.

**4. Определение железа (II) в растворе соли Мора.** Соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  взаимодействует с перманганатом калия в сернокислой среде по уравнению



Здесь происходит окисление  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ . Молярная масса эквивалента железа (II) равна **55,85 г/моль**.

**Ход определения.** Взять выданную преподавателем мерную колбу на 250 мл (200 или 100 мл) с раствором соли Мора, довести дистиллированной водой до метки и тщательно перемешать. Затем ополоснуть этим раствором пипетку и отмерить 25 мл (20 или 10 мл) раствора в коническую колбу, подкислить 8-10 мл 20%-ной серной кислотой (для 100 мл раствора взять 7-5 мл 20%-ного раствора кислоты). Затем, не нагревая, раствор титровать перманганатом калия до появления от одной капли бледно-розовой окраски, не исчезающей 1-2 мин. Титрование повторить 2-3 раза и из сходящихся отсчетов найти среднее значение объема в миллилитрах раствора  $\text{KMnO}_4$ .

**Вычисление.** Предположим, что на титрование 10 (или 20,25) мл раствора соли Мора израсходовано в среднем  $V_{\text{цпр}}$  А моль/л раствора  $\text{KMnO}_4$ . Тогда молярная концентрация эквивалента соли Мора  $V_{\text{II ср}}$  равна

$$C_{\text{экв}} = V_{\text{цпр}} \cdot A / 10 (\text{или } 20,25) = B$$

Зная молярную концентрацию эквивалента соли Мора, можно рассчитать массу железа в выданном растворе  $m(\text{Fe}) = M_{\text{экв}} \cdot C_{\text{экв}} \cdot V \text{ л} = B \cdot 55,85 \cdot 0,25 (\text{или } 0,2; 0,1)$ .

#### Расчёт погрешностей анализа

а) абсолютная погрешность  $\Delta x = m(\text{Fe}) - \mu$ ,

где  $\mu$  – истинное содержание анализируемого компонента (данные у преподавателя).

б) относительная погрешность  $s = (\Delta x / \mu) \cdot 100\%$

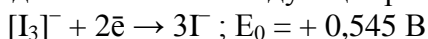
### Лабораторная работа

#### “Окислительно-восстановительное титрование. Иодометрия”

**Оборудование и реактивы:** Аналитические весы, бюретка на 25 мл, мерный цилиндр на 100 мл, колба коническая на 250 мл, 3 шт; пипетка на 10 мл, воронка, раствор крахмала, 1 %, 5% раствор KI, 20 % раствор KI, 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , стандартный раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Иодометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на определении количества йода, затраченного для полного протекания реакции с веществом, обладающим восстановительными свойствами, либо выделившегося в результате реакции KI с веществом, обладающим окислительными свойствами.

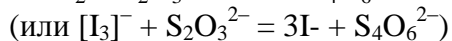
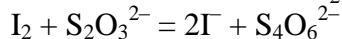
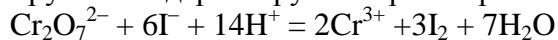
В основе иодометрических определений лежит следующее равновесие:



В качестве титрантов в иодометрическом титровании используют иод и тиосульфат натрия.

#### 1. Стандартизация раствора тиосульфата натрия

Для стандартизации растворов тиосульфата натрия используют бихромат калия. Реакции  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и другими сильными окислителями протекают нестехиометрично, поэтому стандартизацию раствора тиосульфата натрия проводят способом заместительного титрования: при взаимодействии  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с избытком KI образуется эквивалентное первому веществу количество йода, который затем титруют стандартизируемым раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :



Конечную точку титрования в иодометрии обнаруживают, чаще всего, по исчезновению или появлению окраски иод-крахмального комплекса.

**Ход определения.** В три колбы для титрования вносят по 15 мл 10%-ного раствора KI. В каждую из колб вносят по 5 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) и по 10 мл 0,05н. раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Нет необходимости отмерять растворы йодида калия и серной кислоты пипеткой (можно использовать цилиндр), а раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – необходимо.

Колбы для титрования накрывают часовым стеклом и ставят в темное место приблизительно на 5 минут.

Бюретку готовят к титрованию как обычно, заполняя ее стандартизируемым раствором тиосульфата натрия.

Начинают титрование без индикатора, который добавляют в конце титрования, когда окраска титруемого раствора станет бледно-желтой. В качестве индикатора используют крахмал, после добавления которого раствор окрашивается в синий цвет.

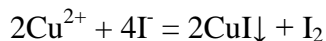
Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски анализируемого раствора из синей в бледно-зеленую. Титрование проводят 3 раза. По усредненному значению объема тиосульфата натрия рассчитывают его концентрацию.

$$N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = N(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = A$$

При выполнении последующих иодометрических определений в расчетах используют полученное значение концентрации тиосульфата натрия ( $A$ ).

### Определение меди

Определение меди проводят методом заместительного титрования, которое основано на реакции:



Медь(II) в данном случае выступает в качестве окислителя. В результате окисления иодид-ионов образуется иод, количество которого определяют, оттитровывая его раствором тиосульфата натрия.

Количество тиосульфата натрия эквивалентно количеству выделившегося иода, которое, в свою очередь, эквивалентно и количеству меди(II), вступившей в реакцию. Таким образом, по объему раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованного на титрование иода, рассчитывают количество вступившей в реакцию меди(II).

**Ход определения.** Бюретку готовят к титрованию, как обычно, и заполняют ее раствором тиосульфата натрия.

Студент получает мерную колбу с анализируемым раствором соли меди и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

В колбу для титрования помещают 15-20 мл 10% раствора KI. Вносят туда же пипеткой 10 мл раствора соли меди из мерной колбы и 3 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4). Колбу для титрования накрывают часовым стеклом и ставят в темное место приблизительно на 5 минут.

Побуревший от выделившегося иода раствор титруют из бюретки раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока окраска не станет соломенно-желтой. После этого прибавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания синего раствора. Титрование проводят 3 раза. По полученному усредненному значению объема тиосульфата натрия рассчитывают содержание меди (в граммах) в выданной пробе, не забывая при этом учесть объем аликвоты взятого на титрование раствора.

$$C_{\text{экв}}(\text{р-ра меди}) = V_{\text{иср}} \cdot A / 10 (\text{или } 20,25) = B$$

Зная молярную концентрацию эквивалента, можно рассчитать массу меди в выданном растворе

$$m(\text{Cu}) = M_{\text{экв}} \cdot C_{\text{экв}} \cdot V \text{ л} = B \cdot 63,54 \cdot 0,25 (\text{или } 0,2; 0,1) .$$

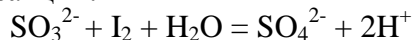
Расчёт погрешностей анализа

а) абсолютная погрешность  $\Delta x = m(\text{Cu}) - \mu$ , где  $\mu$  – истинное содержание анализируемого компонента (данные у преподавателя).

б) относительная погрешность  $s = (\Delta x / \mu) \cdot 100\%$

### Определение сульфитов

Это определение основано на реакции:



В данном случае используют метод обратного титрования (титрования по избытку): к определяемому раствору сульфита добавляют точно известное количество стандартного раствора иода, а спустя 5 минут оттитровывают его избыток стандартным раствором тиосульфата натрия.

**Ход определения.** Берут точную навеску анализируемого образца (0,15-0,30 г). Навеску образца количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, растворяют ее, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают.



В колбу для титрования вносят 10 мл полученного раствора, прибавляют пипеткой 15 мл 0,05н. раствора иода. Колбу закрывают часовым стеклом и оставляют в темноте на несколько минут.

Избыток иода оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия. В качестве индикатора используют крахмал, который добавляют в конце титрования, когда титруемый раствор будет иметь бледно-желтую окраску. Титруют до обесцвечивания синего раствора. Титрование проводят 3 раза; полученные результаты усредняют.

Рассчитывают содержание сульфит-ионов (в %) в выданном образце.

$$\text{SO}_3^{2-} \% = \frac{(C_{\text{экв иода}} \cdot V_{\text{р-ра иода}} - C_{\text{экв Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \cdot M_{\text{экв SO}_3^{2-}} \cdot 100\% \cdot 10}{m \cdot 1000}$$

где  $C_{\text{экв иода}}$  и  $C_{\text{экв Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  – молярные концентрации эквивалента растворов иода и тиосульфата;  $V_{\text{р-ра иода}}$  и  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  – объемы растворов иода и тиосульфата, затраченные на определение, мл;  $m$  – масса навески образца соли, г;  $M_{\text{экв SO}_3^{2-}}$  – молярная масса эквивалента сульфит-иона, равная 40 г/моль.

Расчёт погрешностей анализа:

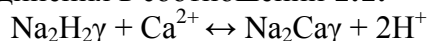
а) абсолютная погрешность  $\Delta x = m(\text{SO}_3^{2-}) - \mu$ , где  $\mu$  – истинное содержание анализируемого компонента (данные у преподавателя).

б) относительная погрешность  $s = (\Delta x/\mu) \cdot 100\%$

### Лабораторная работа “Комплексонометрия”

**Метод комплексообразования** основан на использовании реакций, сопровождающихся образованием комплексных соединений. Эта группа методов объединяется под общим названием **комплексонометрия**. Особенностью комплексонометрии является то, что в качестве основных титрантов в ней *используются специфические вещества - комплексоны*, образующие с определяемыми реагентами (катионами металлов) так называемые хелатные (внутрикомплексные) соединения. Комплексонометрия находит широкое применение в практике медико-биологического, агрохимического и зоотехнического анализа объектов.

Таким образом, основным рабочим раствором комплексонометрии является  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Эта соль легко получается в чистом виде, хорошо растворима в воде, растворы устойчивы при хранении. В обычных условиях препарат содержит примерно 0,3 % влаги, поэтому титрованные растворы ЭДТА можно приготовить по точной навеске (с учетом 0,3 %  $\text{H}_2\text{O}$ ). Однако обычно его концентрацию устанавливают по раствору соли цинка, полученному растворением точной навески металлического цинка в соляной кислоте или по раствору соли магния, приготовленному из фиксанала. Применяемые для титрования растворы ЭДТА имеют концентрацию 0,01-0,05 моль/л и реже 0,1 моль/л. С катионами двухвалентных металлов ( $\text{Me}^{2+}$ : например  $\text{Ca}^{2+}$ ) комплексон III образует комплексные соединения в соотношении **1:1**:



В комплексонометрии конечная точка титрования (точка эквивалентности) определяется при помощи специальных индикаторов - комплексообразователей. Это органические вещества (красители), дающие с катионами металлов окрашенные комплексные соединения (металл-индикаторы). Например, ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  дают с этими индикаторами внутрикомплексные соединения красного цвета, но эти комплексы, как правило, значительно менее прочны, чем комплексы этих же ионов с комплексон III. Поэтому при титровании катионы металла переходят от металл-индикатора к комплексону III, связываются им, а в раствор выделяется свободный индикатор синего цвета. Таким образом, в точке эквивалентности (конец титрования) красная окраска титруемого раствора переходит в синюю.

У индикатора хромогена черного ET-00 ( $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$ ) анион в щелочной среде имеет синюю окраску, но с двухвалентными катионами металлов ( $\text{Me}^{2+}$ ) дает комплексные соединения винно-красного цвета:  $\text{Me}^{2+} + \text{HInd}^{2-} = \text{MeInd}^- + \text{H}^+$

синий
винно-красный

Винно-красная окраска раствора особенно четко переходит в синюю в интервале pH=8-10. Поэтому к титруемому раствору добавляют аммонийную буферную смесь (NH<sub>4</sub>OH+NH<sub>4</sub>Cl), которая нейтрализует выделяющийся водород. Спиртовой раствор индикатора хромогена черного не очень устойчив, поэтому вместо него пользуются сухой смесью: 1 г хромогена черного смешивают со 100г (или 200г) индифферентного наполнителя (х.ч.NaCl). Сухую смесь тщательно растирают в фарфоровой ступке. В комплексонометрии используют несколько методов титрования: прямое и обратное титрование, титрование заместителя и алкалиметрическое титрование.

### 1. Стандартизация титранта (трилона Б) по раствору первичного стандарта

**Ход выполнения работы.** Бюретку наполнить раствором трилона Б, точную концентрацию которого следует установить. В колбу для титрования внести 10,00 мл стандартного раствора MgSO<sub>4</sub> с<sub>экр</sub> = 0,1 моль/л (из фиксанала), 5 мл аммиачной буферной смеси (мерный цилиндр) и 3 капли раствора индикатора - эриохрома черного Т или 20-30 мг хромогена черного. Содержимое колбы титровать раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в синюю. Повторять титрование до получения трех сходящихся результатов. По результатам титрования рассчитать концентрацию раствора трилона Б, как обычно при прямом титровании.

$$C_{\text{экр}1} \cdot V_1 = C_{\text{экр}2} \cdot V_2, C_{\text{экр}(ЭДТА)} = 0,1 \cdot 10 / V_{\text{ср}}$$

### 2. Определение общей жесткости воды

**Жесткость воды** - это совокупность свойств воды, обусловленных наличием в ней многозарядных катионов, прежде всего катионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>. **Общая жесткость воды** - это суммарное число ммоль эквивалентов ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> содержащихся в 1 л воды (ммоль/л). Общая жесткость складывается из гидрокарбонатной (временной) и некарбонатной (постоянной) жесткости воды. Первая вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, вторая - наличием водорастворимых сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и гидрофосфатов этих металлов. Суть устранения жесткости воды заключается в связывании ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> за счет перевода их в нерастворимые соединения. При длительном кипячении воды, содержащей гидрокарбонаты кальция и магния, появляется осадок. Таким образом, гидрокарбонатная жесткость легко устраняется кипячением воды, и поэтому ее называют *временной жесткостью*.

В практике технического и агрохимического анализа комплексонометрическое титрование применяют для определения общей жесткости природных вод, которую выражают в ммоль-эквивалентах на 1 л воды. Анализируемую воду подщелачивают аммонийной буферной смесью до pH≈10. Индикатором служит обычно хромоген черный специальный, образующий с ионами Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> растворимые комплексы винно-красного цвета. В эквивалентной точке винно-красная окраска раствора сменяется синей вследствие накопления анионов индикатора.

**Ход определения.** В колбу для титрования взять пипеткой **100 мл исследуемой воды**, прилить 5 мл аммонийной буферной смеси, на конце шпателя внести в раствор 20-30 мг сухой смеси индикатора хромогена черного с хлоридом натрия. При этом раствор окрасится в винно-красный цвет. Бюретку заполнить стандартным раствором комплексона III (ЭДТА) с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л и оттитровать воду до перехода винно-красной окраски в синюю. В конце титрования раствор комплексона прибавлять по одной капле и добиться, чтобы красноватый оттенок совершенно исчез. Титрование повторить 2-3 раза и из сходящихся отсчетов взять среднее значение.

Общую жесткость воды (в ммоль-эквивалентах (**мэкр**) Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> на 1 л ) вычислить по уравнению **Жобщ** = С<sub>экр</sub> · V<sub>(ЭДТА)</sub> · 1000 / V(H<sub>2</sub>O) = 0,05 · V<sub>(ЭДТА)</sub> · 1000 / 100 = **0,5 · V<sub>(ЭДТА)</sub>**

**3. Определение временной жесткости воды.** В колбу для титрования взять пипеткой **100 мл исследуемой воды**, прибавить 2-3 капли метилового оранжевого и титровать раствором HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л до перехода окраски индикатора в бледно-розовую. Титрование повторить 2-3 раза и из сходящихся отсчетов взять среднее значение. Вычисляют карбонатную жесткость воды по уравнению:

$$\mathbf{Ж карб} = C_{\text{экр}(HCl)} \cdot V(HCl) \cdot 1000 / V(H_2O) = 0,1 \cdot V(HCl) \cdot 1000 / 100 = \mathbf{V(HCl)}$$

Зная показатели общей жесткости и временной, можно рассчитать постоянную жесткость воды: **Жпост = Жобщ – Ж карб.**

В заключении сделать вывод о качестве анализируемых образцов воды.

## Лабораторная работа “Определение меди в растворе с помощью фотоэлектрического колориметра”

Определение содержания  $\text{Cu}^{2+}$  в растворах представляет большой практический интерес. Соли меди широко применяют в сельском хозяйстве как ядохимикаты. Кроме того, ион  $\text{Cu}^{2+}$  входит в состав медных микроудобрений. Колориметрические определения меди выполняют аммиачным и другими методами. Аммиачный метод основан на образовании ионом  $\text{Cu}^{2+}$  с аммиаком комплекса  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , окрашенного в интенсивно-синий цвет. Окраска его достаточно устойчива, колориметрировать раствор можно с помощью фотоэлектрического колориметра, отличающегося простотой и надежностью.

Перед определением концентрации меди в растворе **необходимо построить калибровочный график**, пользуясь специальным растворителем и стандартным раствором соли меди. Приготовление раствора сравнения для построения калибровочного графика. 10 мл разбавленного (1:3)  $\text{NH}_4\text{OH}$  переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют одну каплю концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см<sup>3</sup>) и доводят дистиллированной водой до метки (нулевой раствор).

**Приготовление стандартного раствора соли меди.** 3,927 г химически чистого сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл (или **1,9635 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**  в мерную колбу вместимостью **500 мл**), растворяют, приливают 5 мл (или **2,5 мл на 500 мл**) концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см<sup>3</sup>) и доводят водой до метки. В 1 мл этого раствора содержится **1 мг иона  $\text{Cu}^{2+}$** . Оптическую плотность растворов измеряют на фотоэлектрическом колориметре. Познакомившись с техникой работы на фотоэлектрическом колориметре, приступайте к построению калибровочного графика.

**Построение калибровочного графика.** В шесть мерных колб вместимостью по 50 мл отмерьте пипетками соответственно 25, 20, 15, 10, 5 и 3 мл стандартного раствора соли меди. Можно эту операцию проделать, взяв данные объемы раствора из бюретки, в которую залит стандартный раствор. В каждую из колб прибавьте по 10 мл разбавленного (1:3) раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и доведите объемы дистиллированной водой до метки. Измерение оптической плотности  $D$  начните с раствора, имеющего наибольшую концентрацию меди. Для этого раствор из колбы налейте в кювету с рабочей длиной 1 см, закройте кювету крышкой и измерьте оптическую плотность раствора при красном светофильтре. Измерив оптическую плотность  $D$  всех растворов, постройте калибровочный график. При этом по горизонтальной оси откладывайте известные концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (т. е. 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,06 мг меди в 1 мл), а по вертикальной - соответствующие им оптические плотности растворов.

**Ход определения меди в исследуемом растворе.** В мерную колбу вместимостью **50 мл** возьмите для анализа немного испытуемого раствора, который может содержать от 0,01 до 0,5 мг  $\text{Cu}^{2+}$ . Прибавьте в колбу 1 каплю концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см<sup>3</sup>), нейтрализуйте разбавленным (1:3)  $\text{NH}_4\text{OH}$ , приливая его по каплям до появления мути. Прилейте еще 10 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  и доведите объем; в колбе водой до метки. Раствор тщательно перемешайте, наполните им кювету с рабочей длиной 1 см и измерьте оптическую плотность его при красном светофильтре, т. е. при тех же условиях, при каких был получен калибровочный график. Зная величину оптической плотности, найдите по калибровочному графику концентрацию иона  $\text{Cu}^{2+}$  в миллиграммах на 1 мл раствора. Умножив ее на объем всего анализируемого раствора (50 мл), вычислите общую массу меди.  $m(\text{Cu}) = V \cdot A = 50 \cdot A$ ,

где  $A$  - концентрация иона  $\text{Cu}^{2+}$  в мг на 1 мл раствора, найденная по калибровочному графику.

### Расчёт погрешностей анализа

а) абсолютная погрешность  $\Delta x = m(\text{Cu}) - \mu$ , где  $\mu$  – истинное содержание анализируемого компонента (данные у преподавателя).

б) относительная погрешность  $s = (\Delta x / \mu) \cdot 100\%$

# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ МОДУЛЕЙ

## МОДУЛЬ №2 "УГЛЕВОДОРОДЫ"

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Предмет органической химии. Особенности соединений углерода. Причины выделения органической химии в самостоятельную науку. Ее связь с биологией, сельским хозяйством и медициной.
2. Теория химического строения А.М.Бутлерова, ее значение для органической химии и последующее развитие.
3. Классификация органических соединений.
4. Структурная изомерия и структурные формулы. Изомерия скелета, изомерия, вызванная изменением положения заместителя, кратных связей и функциональных групп.
5. Таутомерия: цикло-цепная, кето-енольная и лактим-лактаминная. Стереои́зомерия. Основные понятия стереохимии: конфигурация, хиральность, конформация. Энантиомерия. Стереохимия соединений с одним центром хиральности на примере молочных кислот.
6. Стереохимия соединений с двумя одинаковыми центрами хиральности на примере винных кислот. Рацематы Мезоформы. Диастереомерия и ее виды. Диастереомеры. Проекционные формулы и правила пользования ими. Способы разделения рацемических смесей на энантиомеры.
7. Конформационная изомерия. Конформация молекул с открытой цепью и циклических систем (циклогексан). Понятие о конформационном анализе и динамической стереохимии.
8. Электронное строение молекул органических соединений. Типы химической связи. Строение электронной оболочки атома углерода. Атомные и молекулярные орбитали. Гибридизация. Атомы углерода в  $sp^{+3}$ -,  $sp^2$ ,  $sp$ -состояниях.
9. Строение и особенности одинарной, двойной и тройной связи. Сопряжение кратных (двойных) связей. Образование  $\pi$ -молекулярных орбиталей в сопряженных системах на примере бутадиена 1,3 и бензола. Делокализация  $\pi$ -молекулярных орбиталей.
10. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений и его связь с реакционной способностью. Полярность и поляризуемость связей. Индуктивный и мезомерный эффекты. Понятие о резонансе.
11. Понятие о механизме реакции. Переходное состояние. Энергетическая кривая. Гомолитический и гетеролитический разрыв связей. Понятие о радикале, карбокатионе и карбанионе. Понятие о теории граничных орбиталей. Реакции радикального замещения.
12. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения и присоединения. Электрофильные и нуклеофильные реагенты.
13. Применение спектров поглощения в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной области для анализа органических веществ.
14. Использование протонного магнитного резонанса (ПМР) для установления строения органических веществ.
15. Алканы. Гомологический ряд предельных углеводородов, их изомерия и номенклатура. Первичный, вторичный, третичный и четвертичный атомы углерода. Радикалы (алкилы): определение и название. Гибридизация. Характеристика связей.
16. Природные источники алканов (нефть, природный газ). Способы получения из галогенпроизводных, непредельных углеводородов. Физические свойства алканов и закономерности их изменений в гомологическом ряду. Химические свойства. Реакции замещения (нитрование, сульфохлорирование) и реакции с разрывом цепи (окисление, крекинг). Понятие о радикально-цепном механизме реакций замещения у алканов.
17. Гомологический ряд этиленовых углеводородов. Номенклатура. Изомерия цепи и положения двойных связей, цис-транс- изомерия. Способы получения из галогенпроизводных, спиртов, алканов. Физические свойства и их изменение в гомологическом ряду.

**18.** Электронная природа, геометрия и свойства двойной связи “углерод-углерод”. Различия  $\sigma$  и  $\pi$ -связей. Химические свойства. Реакции присоединения водорода, галогенов, галогенводородов, воды и серной кислоты. Понятие об электрофильном и радикальном механизме присоединения по двойной связи. Правило Марковникова и его объяснение. Реакция окисления по Вагнеру. Озонирование. Применение этих реакций для установления строения алкенов. Понятие о ступенчатой и цепной полимеризации алкенов. Полиэтилен. Полипропилен. Иониты. Применение этиленовых углеводородов и полимеров на их основе в сельском хозяйстве, быту и промышленности. Этилен как фитогормон.

**19.** Диены и полиены. Бутадиен-1,3(дивинил), изопрен. Промышленный синтез и применение. Сопряженные двойные связи и их особые свойства. Образование-молекулярных орбиталей и их делокализация на примере бутадиена-1,3.

**20.** Особенности присоединения в сопряженной системе (1,4-присоединение). Электрофильный механизм присоединения галогенов и галогенводородов. Полимеризация диенов. Понятие о строении природного каучука. Синтетический каучук.

**21.** Каротиноиды: ликопин, каротины, витамин А.

**22.** Алкины. Гомологический ряд ацетиленовых углеводородов, их изомерия и номенклатура. Способы получения ацетиленов. Электронное строение и особые свойства тройной связи.

**23.** Химические свойства: гидрирование, присоединение галогенов и галогенводородов, гидратация по Кучерову и другие реакции по тройной связи. Реакции водородного атома при тройной связи “углерод-углерод”: замещение на металл, присоединение по карбонильной группе, димеризация ацетилена в винилацетилен.

**24.** Арены. Ароматичность. Правило Хюккеля. Ароматические углеводороды ряда бензола. Изомерия и номенклатура. Физические свойства. Методы получения. Современные представления о строении молекулы бензола. Сопряжение. Образование  $\pi$ -молекулярных делокализованных орбиталей. Энергия резонанса. Электрофильное замещение: , нитрование, сульфирование, алкилирование (реакция Фриделя-Крафтса).

**25.** Теория замещения в бензольном ядре. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители, их направляющее влияние. Индуктивный и мезомерный эффекты, согласованная и несогласованная ориентация. Реакции присоединения к бензольному кольцу: гидрирование, присоединение галогена (гексахлоран). Реакции галогенирования в ядро и боковую цепь. Инсектициды. Реакции окисления гомологов бензола.

**26.** Понятие о полициклических ароматических соединениях (нафталин, антроцен, фенантрен, бензпирен и др.). Концерогены.

**27.** Циклоалканы. Классификация циклоалканов, их номенклатура. Изомерия: структурная и стереоизомерия (цис- транс- изомерия, анантиомерия).

**28.** Способы получения из ароматических углеводородов дигалогенпроизводных и дикарбоновых кислот. Понятие о строении 3,6-ти членных циклов. Валентное состояние углерода. Химические свойства малых и больших циклов. Теория напряжения Байера и границы ее применения. Современное объяснение различной прочности малых и больших циклов. Понятие о конформации. Конформация циклогексана, аксиальные и экваториальные связи.

**29.** Терпены и стероиды. Природные источники изопреноидов. Живица. Канифоль.

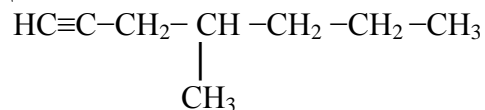
**30.** Скипидар. Понятие о терминах и эфирных маслах. Способы выделения. Классификация. Алифатические терпены и терпеноиды: мирцен, герониол, цитраль. Моноциклические терпены: лимонен, ментол. Бициклические терпены: камфора, борнеол. Стероиды, желчные кислоты, стероидные гормоны (эстрон, тестостерон, кортикостерон, преднизолон).

**Типовые контрольные задания блоков и модулей  
МОДУЛЬ "УГЛЕВОДОРОДЫ"**

**ТИПОВОЙ ВАРИАНТ**

**ЧАСТЬ А (4-5)**

1. Классификация органических соединений. Примеры.
2. Написать структурную формулу 2,4,5-триметил-3-этил гексена -2.
3. Назвать соединение



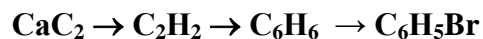
4. Закончить уравнение и назвать продукты реакции:  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu}$
5. Написать уравнение нитрования бензола.

**ЧАСТЬ В (6-7)**

6. Полимеризация диенов. Понятие о строении природного каучука. Синтетический каучук.
7. Написать структурные формулы изомеров алкенов состава  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ .
8. Реакции присоединения на примере пропена.

**ЧАСТЬ С (8-10)**

9. Осуществить превращения и назвать соединения:



10. Определите молекулярную формулу вещества, если при сжигании углеводорода массой 1,6 г образовалось 3,6 г воды и 2,24 л углекислого газа (н.у.). Относительная плотность паров этого вещества по кислороду равна 0,5.

# ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ МОДУЛЯ "УГЛЕВОДОРОДЫ"

## ЛЕКЦИЯ № 1 "Теоретические основы органической химии. Понятие о механизме реакции"

### План

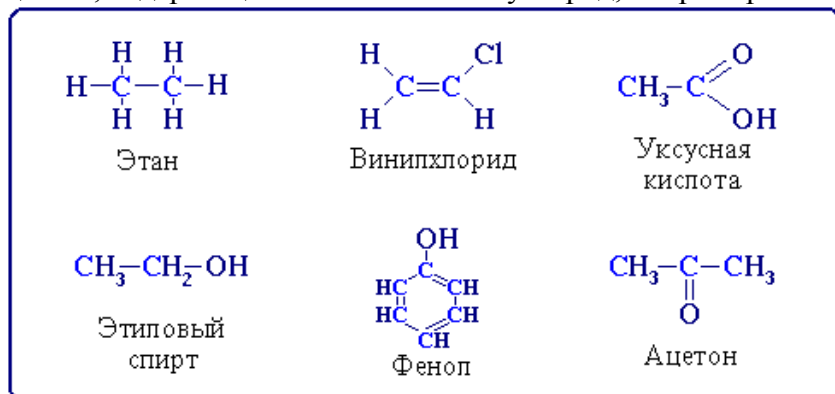
1. Предмет органической химии.
2. Классификация органических соединений.
3. Основные положения теории химического строения А.М.Бутлерова.
4. Типы изомерии. Виды пространственной и структурной изомерии. Структурные формулы. Оптическая изомерия.
5. Взаимное влияние атомов в молекуле. Индуктивный и мезомерный эффекты (примеры).
6. Понятие о механизме реакции.

### 1. Предмет органической химии.

Органическая химия – это раздел химической науки, в котором изучаются соединения углерода – их строение, свойства, способы получения и практического использования.

Соединения, в состав которых входит углерод, называются органическими. Кроме углерода, они почти всегда содержат водород, довольно часто – кислород, азот и галогены, реже – фосфор, серу и другие элементы. Однако сам углерод и некоторые простейшие его соединения, такие как оксид углерода (II), оксид углерода (IV), угольная кислота, карбонаты, карбиды и т.п., по характеру свойств относятся к неорганическим соединениям. Поэтому часто используется и другое определение:

Органические соединения – это углеводороды (соединения углерода с водородом) и их производные. Благодаря особым свойствам элемента углерода, органические соединения очень многочисленны. Сейчас известно свыше 20 миллионов синтетических и природных органических веществ, и их число постоянно возрастает. Сырьевые источники органических веществ: нефть, природный газ, попутные нефтяные газы, каменный и бурый угли, горючие сланцы, торф, древесина и сельскохозяйственные растения. Критерием деления соединений на органические и неорганические служит их элементный состав. К органическим соединениям относятся химические вещества, содержащие в своем составе углерод, например:



Органические соединения отличаются от неорганических рядом характерных особенностей:

- почти все органические вещества горят или легко разрушаются при нагревании с окислителями, выделяя CO<sub>2</sub> (по этому признаку можно установить принадлежность исследуемого вещества к органическим соединениям);
- в молекулах органических соединений углерод может быть соединен почти с любым элементом Периодической системы;
- органические молекулы могут содержать последовательность атомов углерода, соединенных в цепи (открытые или замкнутые);
- молекулы большинства органических соединений не диссоциируют на достаточно устойчивые ионы;

- реакции органических соединений протекают значительно медленнее и в большинстве случаев не доходят до конца;
- среди органических соединений широко распространено явление изомерии;
- органические вещества имеют более низкие температуры фазовых переходов (т.кип., т.пл.).

Органическая химия имеет исключительно важное научное и практическое значение. Объектом её исследований в настоящее время являются более 20 млн. соединений синтетического и природного происхождения. Поэтому органическая химия стала крупнейшим и наиболее важным разделом современной химии.

Природные органические вещества и их превращения лежат в основе явлений Жизни. Поэтому органическая химия является химическим фундаментом биологической химии и молекулярной биологии - наук, изучающих процессы, происходящие в клетках организмов на молекулярном уровне. Исследования в этой области позволяют глубже понять суть явлений живой природы.

Множество синтетических органических соединений производится промышленностью для использования в самых разных отраслях человеческой деятельности. Это - нефтепродукты, горючее для различных двигателей, полимерные материалы (каучуки, пластмассы, волокна, пленки, лаки, клеи и т.д.), поверхностно-активные вещества, красители, средства защиты растений, лекарственные препараты, вкусовые и парфюмерные вещества и т.п. Без знания основ органической химии современный человек не способен экологически грамотно использовать все эти продукты цивилизации. Стремительное развитие методов синтеза и исследований органических соединений открывает широкие возможности для получения веществ и материалов с заданными свойствами.

## 2. Классификация органических соединений.

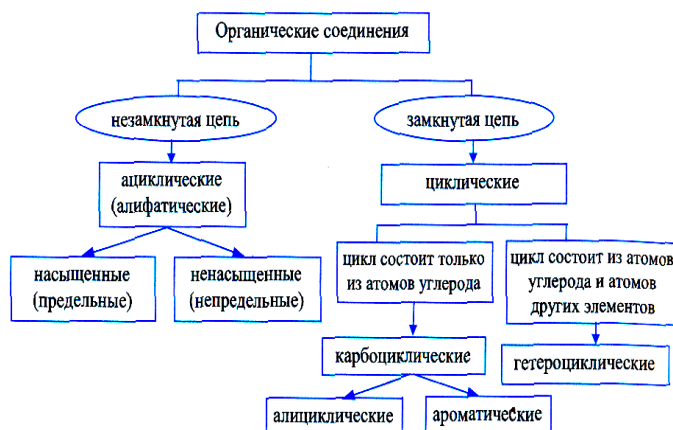
Многочисленность и разнообразие органических соединений требует особого внимания к их классификации. В основу этой классификации положены два главных структурных признака молекул:

- строение углеродной цепи,
- наличие и природа функциональной группы.

Углеродная цепь (углеродный скелет молекулы) - последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Функциональная группа - атом или группа атомов, определяющая химические свойства соединения и его принадлежность к конкретному классу.

В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения делят на ациклические и циклические.

### Классификация соединений по строению углеродной цепи



Ациклические соединения - соединения с открытой (незамкнутой) углеродной цепью. Эти соединения называются также алифатическими. Среди ациклических соединений различают предельные (насыщенные), содержащие в скелете только одинарные связи C-C и непредельные (ненасыщенные), включающие кратные связи C=C и C≡C.

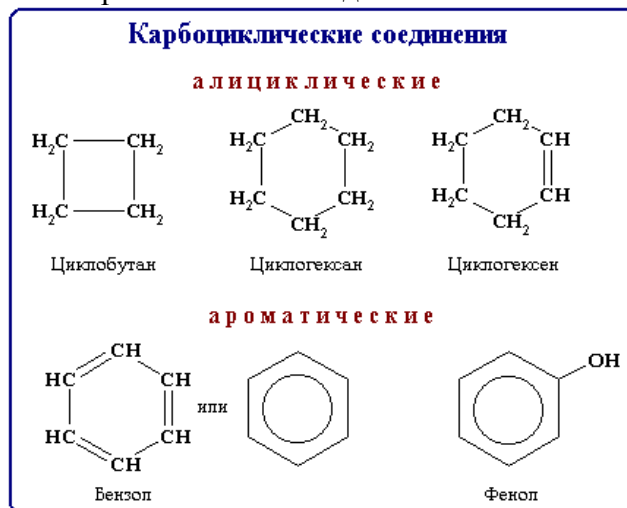




Ациклические соединения подразделяют также на соединения с неразветвленной и разветвленной цепью. В этом случае учитывается число связей атома углерода с другими углеродными атомами.

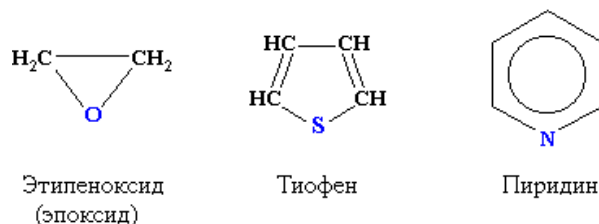
Циклические соединения - соединения с замкнутой углеродной цепью. В зависимости от природы атомов, составляющих цикл, различают карбоциклические и гетероциклические соединения.

Карбоциклические соединения содержат в цикле только атомы углерода. Они делятся на две существенно различающихся по химическим свойствам группы: алифатические циклические - сокращенно алициклические - и ароматические соединения.



Гетероциклические соединения содержат в цикле, кроме атомов углерода, один или несколько атомов других элементов – гетероатомов: кислород, азот, серу и др.

**Гетероциклические соединения**



Соединения, в состав которых входят только углерод и водород, называются углеводородами. Другие, более многочисленные, органические соединения можно рассматривать как производные углеводородов, которые образуются при введении в углеводороды функциональных групп, содержащих другие элементы. В зависимости от природы функциональных групп органические соединения делят на классы. Некоторые наиболее характерные функциональные группы и соответствующие им классы соединений приведены в таблице:

### Важнейшие функциональные группы

Функциональная группа		Класс соединения
Обозначение	Название	
$-F, -Cl, -Br, -I$	Галоген	Галогенопроизводные углеводов
$-OH$	Гидроксил	Спирты, фенолы
$>C=O$	Карбонил	Альдегиды, кетоны
$-COOH$	Карбоксил	Карбоновые кислоты
$-NH_2, >NH, >N-$	Аминогруппа	Амины
$-NO_2$	Нитрогруппа	Нитросоединения
$-SO_3H$	Сульфогруппа	Сульфокислоты

В состав молекул органических соединений могут входить две или более одинаковых или различных функциональных групп. Например:

$HO-CH_2-CH_2-OH$  (этиленгликоль);

$NH_2-CH_2-COOH$  (аминокислота глицин).

Все классы органических соединений взаимосвязаны. Переход от одних классов соединений к другим осуществляется в основном за счет превращения функциональных групп без изменения углеродного скелета. Соединения каждого класса составляют гомологический ряд.

### 3. Основные положения теории химического строения А.М.Бутлерова.

Основой современной органической химии является **ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**, созданная на базе теории химического строения А.М. Бутлерова и электронных (квантовохимических) представлений о строении атома и природе химической связи.

Основные положения теории химического строения А.М. Бутлерова

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности согласно их валентностям. Последовательность межатомных связей в молекуле называется ее химическим строением и отражается одной структурной формулой (формулой строения).
2. Химическое строение можно устанавливать химическими методами. (В настоящее время используются также современные физические методы).
3. Свойства веществ зависят от их химического строения.
4. По свойствам данного вещества можно определить строение его молекулы, а по строению молекулы - предвидеть свойства.
5. Атомы и группы атомов в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга.

Теория Бутлерова явилась научным фундаментом органической химии и способствовала быстрому ее развитию. Опираясь на положения теории, А.М. Бутлеров дал объяснение явлению изомерии, предсказал существование различных изомеров и впервые получил некоторые из них. Развитию теории строения способствовали работы Кекуле, Кольбе, Купера, Жерара и Вант-Гоффа. Однако их теоретические положения не носили общего характера и служили, главным образом, целям объяснения экспериментального материала.

Современная теория строения позволяет предсказывать основные химические и физические свойства органических соединений, исходя из их химического, пространственного и электронного строения. Теория строения играет ключевую роль в изучении и систематизации огромного фактического материала органической химии и открывает широкие возможности для получения веществ с заданными свойствами.

Наиболее распространенные в органических соединениях элементы (элементы-органогены) относятся в основном ко 2-му (C, N, O) и 3-му (P, S, Cl) периодам Периодической системы. Валентными электронами этих элементов являются 2s-, 2p- и 3s-, 3p-электроны, соответственно.

В органических соединениях ковалентная связь является основной. Ковалентная связь возникает между атомами с относительно малыми различиями в электроотрицательностях ( $\Delta\chi < 2$ ),

например, С и Н, С и О, С и N, С и Cl, N и О и т.п., которые образуют химическую связь за счет общей электронной пары:



На характеристики связей влияет их кратность:

энергия связи увеличивается в ряду: ;

длина связи растет в обратном порядке: .

Основные характеристики некоторых ковалентных связей

Связь	Тип гибридизации атома углерода	Энергия, кДж/моль	Длина, нм	Дипольный момент, D
C—C	$sp^3$	348	0,154	0
C=C	$sp^2$	620	0,133	0
C≡C	$sp$	814	0,120	0
C—H	$sp^3$	414	0,110	0,2
C—H	$sp$	435	0,107	1,1
C—O	$sp^3$	344	0,143	1,1
C=O	$sp^2$	708	0,121	2,40
C—Cl	$sp^3$	331	0,176	2,05
C—Br	$sp^3$	277	0,194	2,04
C—N	$sp^3$	293	0,147	0,4
O—H	—	460	0,096	1,51
N—H	—	390	0,101	1,4

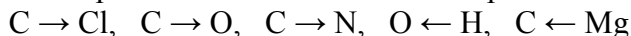
Неполярная (симметричная) ковалентная связь – связь между атомами с равной электроотрицательностью ( $\Delta\chi = 0$ ) и, следовательно, равномерным распределением электронной плотности между ядрами атомов: H—H, F—F, Cl—Cl, O=O, N≡N и т.п.

Неполярными являются также связи между одинаковыми атомными группировками. Например, связь C—C в молекуле  $\text{H}_3\text{C—CH}_3$ . Дипольный момент неполярных связей равен 0.

Связи между одинаковыми атомами, имеющими различное окружение, к неполярным не относятся. Например:  $\text{H}_3\text{C—CH=O}$  (ацетальдегид),  $\text{H}_3\text{C—COOH}$  (уксусная кислота), (дипольные моменты связей C—C 2,7 D и 1,7 D, соответственно). Связь C—H в предельных углеводородах (например, в  $\text{CH}_4$ ) считается практически неполярной, т.к.  $\Delta\chi = 2,5(\text{C}) - 2,1(\text{H}) = 0,4$  (дипольный момент связи 0,2 D). Следует отметить, что в непредельных углеводородах ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{CHCH}$ ,  $\text{RCCH}$  и т.п.) электроотрицательность углерода выше и связь C—H более полярна (особенно, если атом H связан с углеродом, имеющим тройную связь:  $\text{H—C}\equiv\text{C—H}$ ,  $\text{RC}\equiv\text{C—H}$ ).

Полярная ковалентная связь Полярная (несимметричная) ковалентная связь – связь между атомами с различной электроотрицательностью ( $2 > \Delta\chi > 0,5$ ) и несимметричным распределением общей электронной пары. Электронная плотность такой связи смещена в сторону более электроотрицательного атома, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда  $\delta^-$  (дельта минус), а на менее электроотрицательном атоме – частичного положительного заряда  $\delta^+$  (дельта плюс):  $\text{C}^{\delta+}—\text{Cl}^{\delta-}$ ,  $\text{C}^{\delta+}—\text{O}^{\delta-}$ ,  $\text{C}^{\delta+}—\text{N}^{\delta-}$ ,  $\text{O}^{\delta-}—\text{H}^{\delta+}$ ,  $\text{C}^{\delta-}—\text{Mg}^{\delta+}$

Направление смещения электронов обозначается также стрелкой:



Чем больше различие в электроотрицательности связываемых атомов, тем выше полярность связи и больше ее дипольный момент. Между противоположными по знаку частичными зарядами действуют дополнительные силы притяжения, увеличивая прочность связи. Полярность связей влияет на химические и физические свойства соединений. От полярности связи зависит механизм реакции, и даже реакционная способность соседних связей. Полярность связей может привести к полярности молекул и, таким образом, повлиять на физические свойства вещества (температуры плавления и кипения, растворимость).

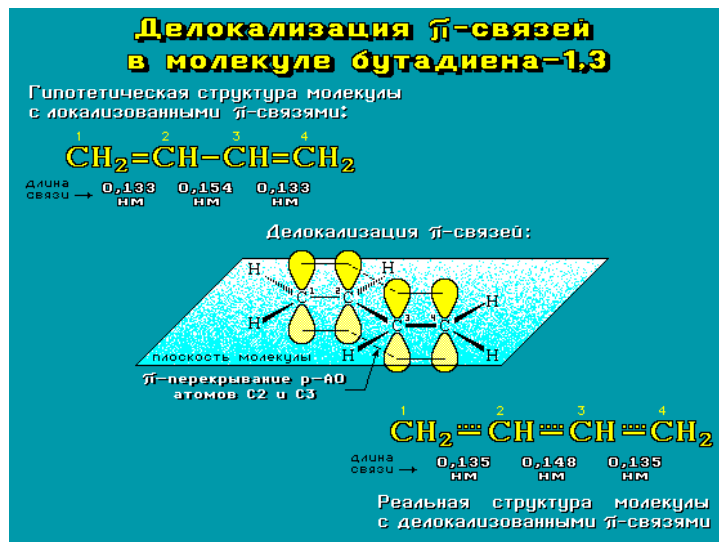
Делокализованные  $\pi$ -связи. Сопряжение. Ковалентная связь считается локализованной, если её электронная пара находится в поле двух ядер и связывает только два атома. Делокализован-

ная связь - связь, электронная пара которой рассредоточена между несколькими (более 2) ядрами атомов (подобие металлической связи). Такая делокализация (рассредоточение) электронов характерна для сопряженных  $\pi$ -связей, т.е. кратных связей, чередующихся с одинарными.

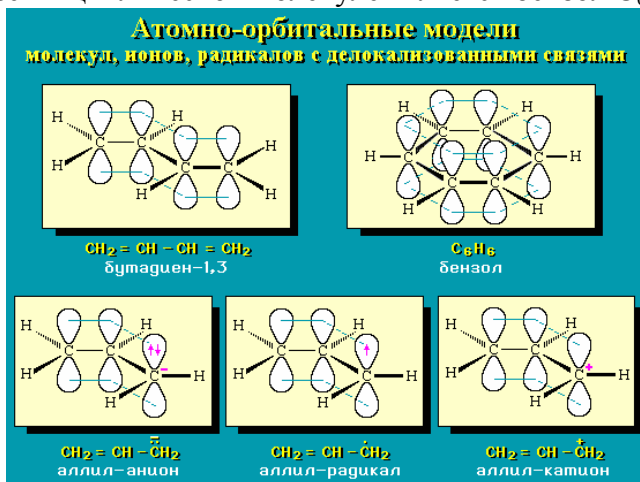


делокализованные  $\pi$ -связи      локализованные  $\pi$ -связи

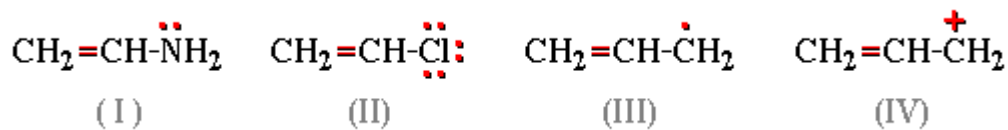
Рассредоточение электронов - энергетически выгодный процесс, т.к. приводит к снижению энергии молекулы. Необходимым условием делокализации  $\pi$ -электронов является  $\pi$ -перекрывание р-АО соседних  $sp^2$ - или  $sp$ -атомов, лежащих в одной плоскости. С помощью атомно-орбитальной модели можно показать, как происходит делокализация  $\pi$ -связей в молекуле бутадиена:



Делокализация  $\pi$ -электронов приводит к тому, что в сопряженной системе связи становятся нецелочисленными (дробными), т.е. ни двойными или тройными, ни одинарными. Иначе говоря, связи имеют нецелочисленный порядок. Соответственно, длины делокализованных связей имеют промежуточные значения между длинами одинарных и кратных связей. Типичным примером делокализации связей в циклической молекуле является бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$ .



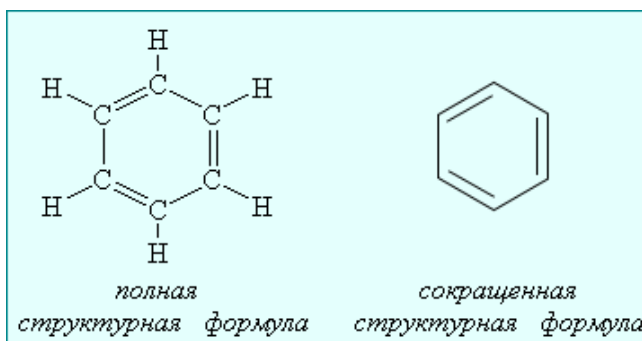
Система сопряжения может быть открытой или замкнутой (примеры) и содержать атом (C, N, O, S, Cl и т.д.) с неподеленной электронной парой (формулы I, II), с неспаренным электроном (III) или с вакантной р-АО (IV):



Формула строения (структурная формула) описывает порядок соединения атомов в молекуле, т.е. ее химическое строение. Химические связи в структурной формуле изображают черточками. Связь между водородом и другими атомами обычно не указывается (такие формулы называются сокращенными структурными формулами). Например, полная (развернутая) и сокращенная структурные формулы изобутана  $C_4H_{10}$  имеют вид:



Часто используется еще более краткая запись формулы, когда не изображают не только связи с атомом водорода, но и символы атомов углерода и водорода. Например, строение бензола  $C_6H_6$  отражают формулы:

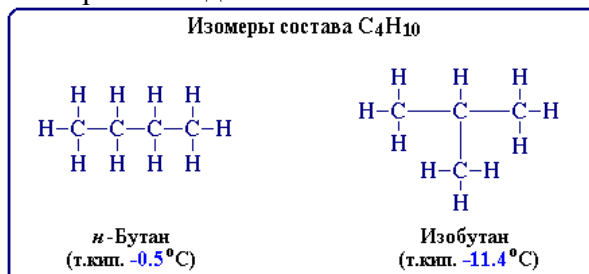


Структурные формулы отличаются от молекулярных (брутто) формул, которые показывают только, какие элементы и в каком соотношении входят в состав вещества (т.е. качественный и количественный элементный состав), но не отражают порядка связывания атомов. Например, н-бутан и изобутан имеют одну молекулярную формулу  $C_4H_{10}$ , но разную последовательность связей. Таким образом, различие веществ обусловлено не только разным качественным и количественным элементным составом, но и разным химическим строением, которое можно отразить лишь структурными формулами.

#### 4. Типы изомерии. Виды пространственной и структурной изомерии. Структурные формулы. Оптическая изомерия

Еще до создания теории строения были известны вещества одинакового элементного состава, но с разными свойствами. Такие вещества были названы изомерами, а само это явление – изомерией. В основе изомерии, как показал А.М. Бутлеров, лежит различие в строении молекул, состоящих из одинакового набора атомов. **Изомеры** – это вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав (одинаковую формулу), но разное строение

Таким образом, изомерия – это явление существования соединений, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но различное строение и, следовательно, разные свойства. Например, при содержании в молекуле 4-х атомов углерода и 10-ти атомов водорода возможно существование 2-х изомерных соединений:



В зависимости от характера отличий в строении изомеров различают структурную и пространственную изомерию.

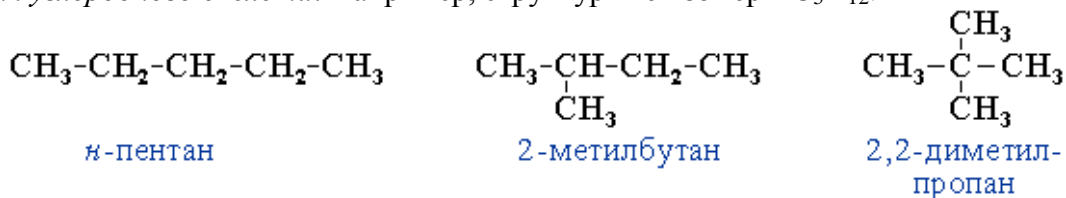
### Типы изомерии:

1. Структурная.
2. Пространственная:
  - а) геометрическая.
  - б) оптическая.

Структурные изомеры – соединения одинакового качественного и количественного состава, отличающиеся порядком связывания атомов, т.е химическим строением. Следовательно, структурные изомеры имеют одну и ту же молекулярную формулу, но различные структурные формулы.

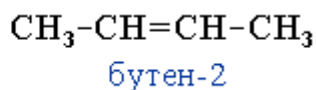
#### Типы структурной изомерии

*Изомерия углеродного скелета.* Например, структурные изомеры  $C_5H_{12}$ :

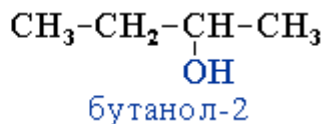
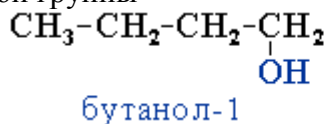


*Изомерия положения:*

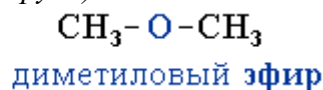
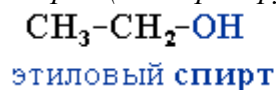
- а) кратных связей



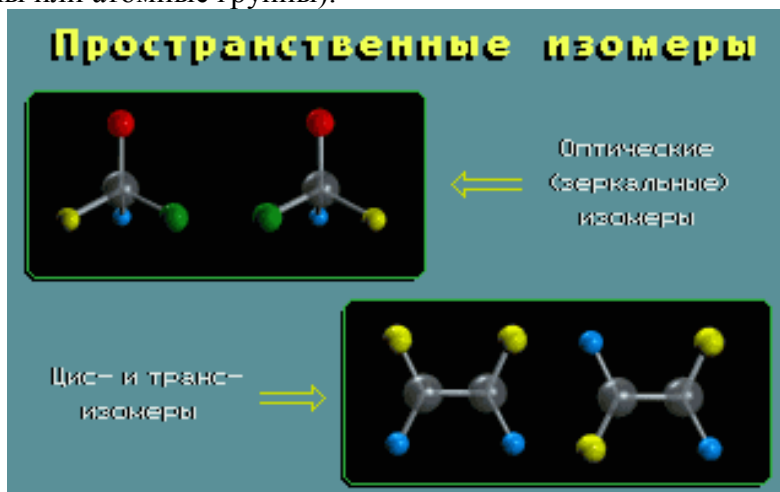
- б) функциональной группы



*Межклассовая изомерия (изомерия функциональных групп)*



Пространственные изомеры (стереоизомеры) при одинаковом составе и одинаковом химическом строении различаются пространственным расположением атомов в молекуле. Пространственными изомерами являются оптические и цис-транс изомеры (шарики разного цвета обозначают разные атомы или атомные группы):

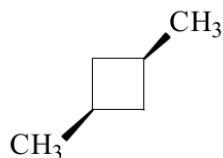


Изомеры, образующиеся за счет свободного вращения вокруг простых связей, носят название **конформеров**. Небольшие молекулы могут принимать в растворе множество конформаций. В

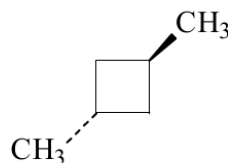
представленных конформерах янтарная кислота имеет такое же расположение атомов, как в fumarовой или малеиновой кислотах. Возможно существование обеих форм, причем конформация 1 из-за сильного отталкивания двух COOH-групп является предпочтительной и поэтому встречается чаще. Макромолекулы, такие, как белки и нуклеиновые кислоты, имеют вполне определенные конформаций, стабилизированные благодаря внутримолекулярным взаимодействиям.

3. **Стереоизомеры** – изомеры с одинаковым названием, но различными буквенными локантами

- Геометрические изомеры – это стереоизомеры, отличающиеся положением заместителей при двойной связи или плоскости кольца



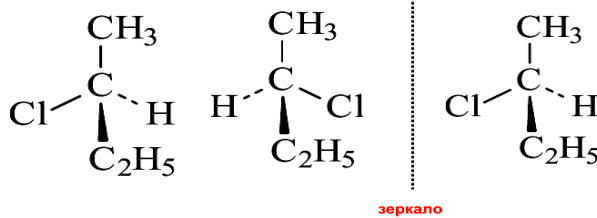
цис-1,3-диметилциклобутан



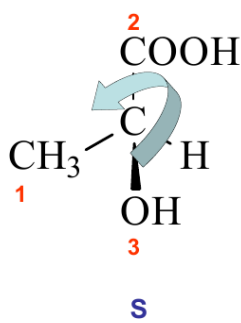
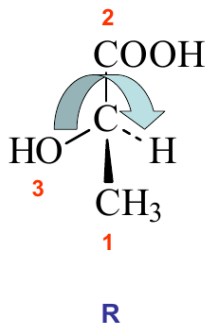
транс-1,3-диметилциклобутан

Еще один вид изомерии возникает в том случае, когда в молекуле имеется хиральный центр или молекула в целом является хиральной. Хиральность (от греч. *cheir* - рука) служит причиной образования структур, которые нельзя совместить, поскольку они являются зеркальными изображениями друг друга (**зеркальная изомерия**). Наиболее частая причина хиральных свойств - присутствие **асимметрического атома углерода**, т.е. атома с *четырьмя различными* заместителями. В этом случае образуются две формы (энантиомеры) с различной конфигурацией. Чаще всего энантиомеры носят название L- и D-формы. Для указания абсолютной конфигурации асимметрического атома используются *R/S-номенклатурой*

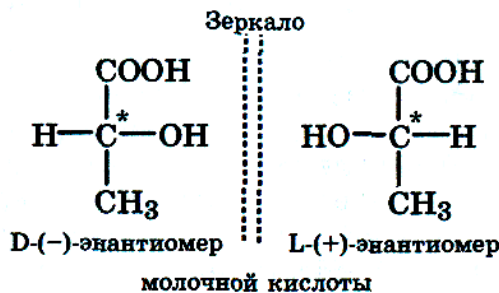
**Ассиметричный атом углерода.**  
**Понятие хиральности. Энантиомеры**  
 -изомеры, не совпадающие со своим зеркальным изображением



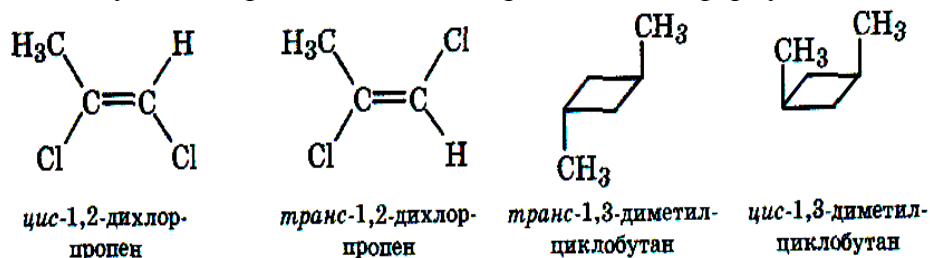
**R/S номенклатура энантиомеров**



Энантиомеры имеют очень близкие химические свойства. Основное различие между ними состоит в том, что они вращают плоскость поляризованного света в противоположных направлениях. Это справедливо и в отношении молочной кислоты. Правовращающая L-молочная кислота встречается в мышцах и крови животных, а продуцируемая микроорганизмами D-форма может быть обнаружена, например, в молочных продуктах. Соединения, имеющие хиральные центры, часто изображают с помощью **фишеровских проекций**.



Молекулы таких изомеров несовместимы в пространстве. Наглядное представление о пространственном строении молекул дают их трёхмерные модели. Для графического изображения стереоизомеров используются стереохимические и проекционные формулы.



Стереои́зомерия играет важную роль в органической химии. Подробнее эти вопросы рассматриваются при изучении соединений отдельных классов.

### 5. Взаимное влияние атомов в молекуле. Индуктивный и мезомерный эффекты (примеры).

Физические и химические свойства молекул определяются их **строением**. Поэтому многие свойства могут быть предсказаны на основании структурной формулы. К таким свойствам относятся размеры, форма, до некоторой степени **конформация** молекул (т.е. взаимное расположение отдельных атомов) при нахождении вещества в растворе и, наконец, реакционная способность. Применение электронной теории строения атома и химической связи в органической химии явилось одним из важнейших этапов развития теории строения органических соединений. Понятие о химическом строении как последовательности связей между атомами (А.М. Бутлеров) электронная теория дополнила представлениями об электронном и пространственном строении и их влиянии на свойства органических соединений. Именно эти представления дают возможность понять способы передачи взаимного влияния атомов в молекулах (электронные и пространственные эффекты) и поведение молекул в химических реакциях. Согласно современным представлениям свойства органических соединений определяются:

- природой и электронным строением атомов;
- типом атомных орбиталей и характером их взаимодействия;
- типом химических связей;
- химическим, электронным и пространственным строением молекул.

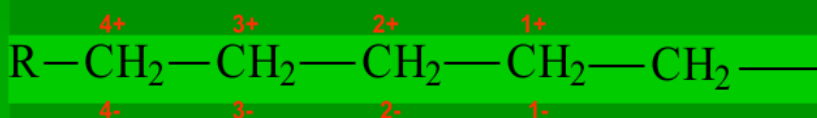
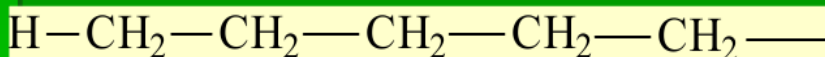
Подавляющее большинство биомолекул являются производными более простых соединений четырех химических элементов-неметаллов: *кислорода* (О), *азота* (N), *серы* (S) и *фосфора* (P). Многие биохимически важные соединения кислорода, азота и серы могут рассматриваться как производные водорода (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S). В биологических системах фосфор встречается главным образом в форме производных фосфорной кислоты H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

При замене одного или нескольких атомов водорода в указанных выше соединениях на группировку R, например на алкильную группу, получают производные типа R-XH<sub>n-1</sub>, R—XH<sub>n-2</sub>—R'



и т.д. Так, например, спирты (R-OH) и простые эфиры (R-O-R') формально можно рассматривать как производные воды, первичные (R-NH<sub>2</sub>), вторичные (R-NH-R') и третичные (R-N==R'R'') амины -как производные аммиака, а тиоспирты (R-SH) - как производные сероводорода. Многие органические вещества содержат полярные группировки, такие, как —OH и —NH<sub>2</sub>. Поскольку эти группировки существенно более реакционноспособны по сравнению с углеводородными боковыми цепями, они носят название *функциональных групп*. Новые функциональные группы образуются при окислении приведенных выше соединений. Так, при окислении тиоспиртов образуются дисульфиды (R—S—S—R'), при окислении первичных спиртов (RCH<sub>2</sub>-OH) - альдегиды ((R—CO—H), а затем карбоновые кислоты (R-COOH), а при окислении вторичных спиртов - кетоны (R-CO-R'). Для этих кислородсодержащих соединений характерно наличие карбонильной группы (C=O).

- Индуктивный эффект (I) передается по системе σ-связей и затухает от атома к атому (через 4 связи он уже практически не проявляется)



- Мезомерный эффект (M) передается только по цепи сопряженных связей и действует по всей цепи с одинаковой силой

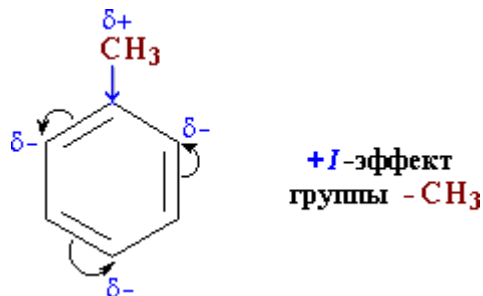


### Электронные эффекты заместителей

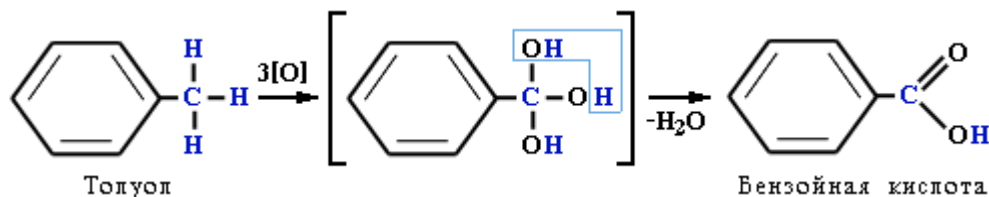
Электронные эффекты	Заместители
+I (M = 0)	Алкильные заместители (-R)
+I, +M	-O <sup>⊖</sup> , -S <sup>⊖</sup>
+I, -M	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
-I, +M	-OH*, -OR*, -SH, -SR, -F, -Cl, -Br, -NH <sub>2</sub> *, -NHR*, -NR <sub>2</sub> *
-I, -M	-NR <sub>3</sub> <sup>+</sup> , -NO <sub>2</sub> , -SO <sub>3</sub> H, -C(=O) <sub>H</sub> , -C(=O) <sub>R</sub> , -C≡N, -COOH

\* У заместителя мезомерный эффект преобладает над индуктивным эффектом.

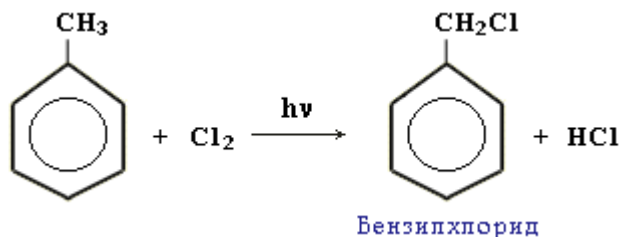
В толуоле ярко проявляется взаимное влияние атомов в молекуле на реакционную способность вещества. С одной стороны, метильная группа  $\text{CH}_3$  (за счет  $+I$ -эффекта) повышает электронную плотность в бензольном кольце в положениях 2, 4 и 6 и облегчает замещение именно в этих положениях.



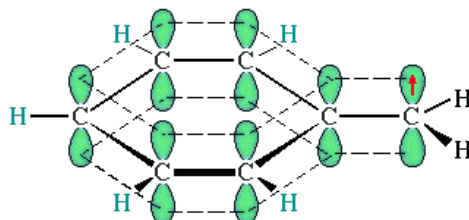
Взаимное влияние атомов определяет направление реакций электрофильного замещения в гомологах бензола и его производных – правила ориентации. С другой стороны, под влиянием бензольного кольца метильная группа  $\text{CH}_3$  в толуоле становится более активной в реакциях окисления и радикального замещения по сравнению с метаном  $\text{CH}_4$ . Толуол, в отличие от метана, окисляется в мягких условиях (обесцвечивает подкисленный раствор  $\text{KMnO}_4$  при нагревании):



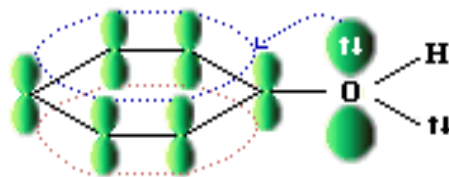
Легче, чем в алканах, протекают реакции радикального замещения в боковой цепи алкилбензолов:



Это объясняется тем, что на лимитирующей стадии легко (при невысокой энергии активации) образуются устойчивые промежуточные радикалы. Например, в случае толуола образуется радикал бензил  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ . Он более стабилен, чем алкильные свободные радикалы ( $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ,  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{R}$ ), т.к. его неспаренный электрон делокализован за счет взаимодействия с  $\pi$ -электронной системой бензольного кольца:



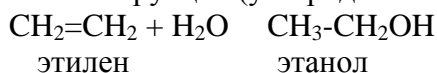
В фенолах под влиянием  $\pi$ -электронной системы бензольного кольца для атома кислорода предпочтительней  $sp^2$ -гибридизация. При этом одна из неподеленных электронных пар находится на негибридной  $p$ -орбитали и может участвовать в сопряжении с ароматической  $\pi$ -системой.



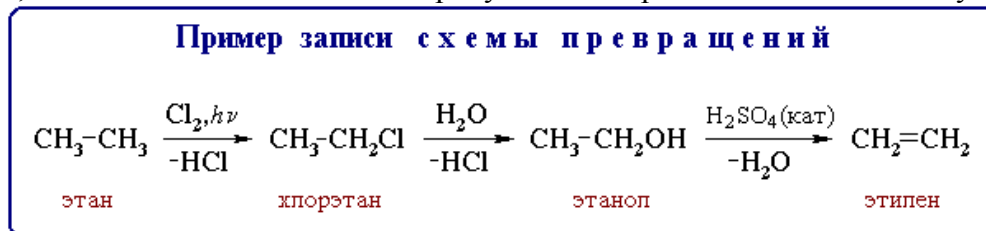
Гидроксигруппа проявляет отрицательный индуктивный эффект (–I-эффект) по отношению к углеводородному радикалу и в спиртах выступает как электроноакцепторный заместитель. В фенолах, где OH-группа находится при  $sp^2$ -атоме углерода, кроме того, она проявляет положительный мезомерный эффект (+M), предоставляя неподеленную электронную пару кислорода в  $\pi$ -систему сопряжения бензольного кольца. Вследствие большей подвижности р-электронов +M-эффект сильнее, чем -I-эффект, т.е. гидроксигруппа в фенолах является электронодонорным заместителем (отрицательный заряд на атоме кислорода в феноле ниже, чем в предельных одноатомных спиртах).

## 6. Понятие о механизме реакции

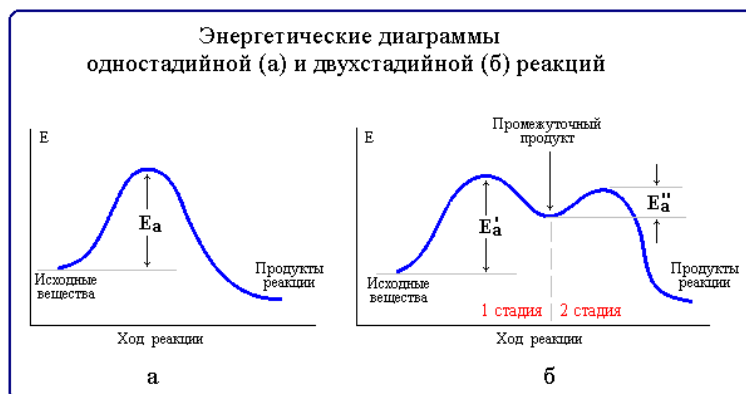
Многочисленные реакции, протекающие в живой клетке или в пробирке, разделяются на несколько классов по их **механизму**. На простых примерах здесь показано значение разных типов реакций в органической химии. На схеме приведены лишь исходные соединения и конечные продукты реакции. В реакциях органических соединений, как правило, изменения затрагивают только часть молекулы и ее основная конструкция (углеродный скелет) сохраняется. Например:



В случае неорганических реакций более характерен распад соединения на ионы или атомы, из которых образуются совершенно новые конструкции: Большинство органических реакций протекают значительно медленнее реакций неорганических веществ и обычно не завершаются полностью вследствие их обратимости. Многие органические реакции включают несколько элементарных стадий. Последовательность нескольких реакций принято изображать в виде схемы превращений, в которой действующий на органическое соединение реагент записывается над стрелкой, а выделяющийся побочный продукт - под стрелкой со знаком “минус”:



Механизм реакции – детальное ее описание с учетом всех промежуточных стадий и промежуточных веществ, природы взаимодействия реагирующих частиц, характера разрыва связей, изменения энергии химической системы на всем пути ее перехода из исходного в конечное состояние. Реакции, протекающие в одну стадию, называют простыми (элементарными) реакциями, а реакции, включающие несколько стадий – сложными. Энергетическая диаграмма простой реакции приведена на рис. 6.3 (а), сложной (двухстадийной) – на рис. 6.3 (б).



Многие органические реакции являются сложными и идут в несколько элементарных стадий (последовательных или параллельных). Общая скорость сложной химической реакции определяется скоростью ее наиболее медленной (лимитирующей) стадии. Лимитирующей является стадия с более высокой энергией активации  $E_a'$ . В случае сложных реакций на некоторых стади-

ях образуются нестабильные промежуточные частицы – органические ионы или свободные радикалы. Их относительная устойчивость и, следовательно, вероятность образования растут с увеличением возможности делокализации (распределения) заряда в ионе или неспаренного электрона в радикале.

Классификацию органических реакций проводят на основе общих для всех реакций признаков: строение и состав исходных и конечных продуктов; изменение степеней окисления реагирующих частиц; тепловой эффект реакции; ее обратимость и т.п. Наиболее часто органические реакции классифицируют по следующим признакам:

по конечному результату реакции (на основе сопоставления строения исходных и конечных продуктов);

по минимальному числу частиц, участвующих в элементарной реакции;

по механизму разрыва ковалентных связей в реагирующих молекулах.

Тип многостадийных реакций определяют по самой медленной (лимитирующей) стадии. Различные способы классификации часто сочетаются друг с другом.

В основе этой классификации лежит сопоставление числа, состава и строения исходных и конечных продуктов по уравнению реакции. В соответствии с конечным результатом различают следующие типы органических реакций:

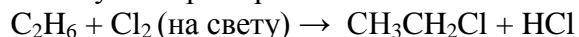
- замещение;
- присоединение;
- отщепление (элиминирование);
- изомеризация (перегруппировка);
- разложение.

Если процесс сопровождается изменением степени окисления атома углерода в органическом соединении, то выделяют также реакции окисления и восстановления. Окисление и восстановление органических веществ может проходить по какому-либо из названных выше типов реакций.

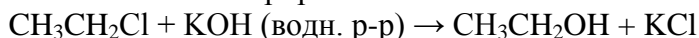
### ***Реакции замещения***

Атом или атомная группировка в молекуле органического соединения замещается на другой атом (или атомную группировку):  $AB + C \rightarrow AC + B$

Реакции этого типа можно рассматривать как реакции обмена, но в органической химии предпочтительней термин "замещение", поскольку в обмене участвует (замещается) лишь меньшая часть органической молекулы. Примеры:



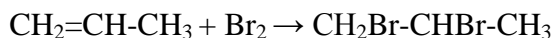
хлорирование этана



щелочной гидролиз хлорэтана

### ***Реакции присоединения***

В реакциях присоединения молекула органического соединения и молекула простого или сложного вещества соединяются в новую молекулу, при этом другие продукты реакции не образуются:  $A + B \rightarrow C$ . Примеры:



бромирование пропена



гидратация этилена

К реакциям присоединения относятся также реакции полимеризации:  $n A \rightarrow A_n$

Например, образование полиэтилена:  $n CH_2=CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$

### ***Реакции отщепления***

В реакции отщепления (элиминирования) происходит отрыв атомов или атомных групп от молекулы исходного вещества при сохранении ее углеродного скелета.  $A \rightarrow B + C$ . Например:

отщепление хлороводорода (при действии на хлоралкан спиртовым раствором щёлочи)

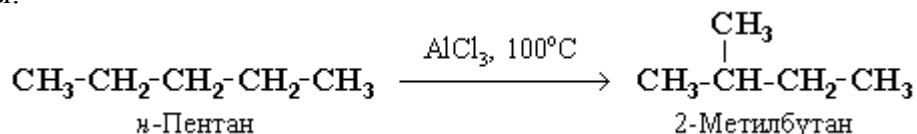


дегидрохлорирование хлорэтана  
отщепление воды (при нагревании спирта с серной кислотой)  
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
дегидратация этанола  
отщепление водорода от алкана (в присутствии катализатора)  
 $\text{CH}_3\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2$   
дегидрирование этана

### **Реакции изомеризации или перегруппировки**

В органическом соединении происходит переход (миграция) отдельных атомов или групп атомов от одного участка молекулы к другому без изменения ее качественного и количественного состава:  $\text{A} \rightarrow \text{B}$

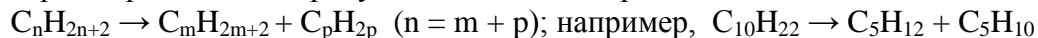
В этом случае исходное вещество и продукт реакции являются изомерами (структурными или пространственными). Например, в результате перегруппировки может изменяться углеродный скелет молекулы:



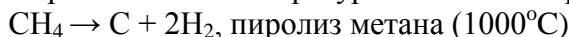
### **Реакции разложения**

В результате реакции разложения из молекулы сложного органического вещества образуется несколько менее сложных или простых веществ:  $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C} + \dots$

К этому типу реакций относится процесс крекинга – расщепление углеродного скелета крупных молекул при нагревании и в присутствии катализаторов:



Реакции разложения при высокой температуре называют пиролизом, например:

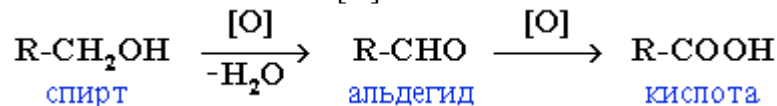


### **Реакции окисления и восстановления**

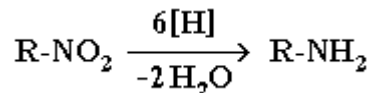
Окислительно-восстановительные реакции - реакции, в ходе которых меняется степень окисления атомов, входящих в молекулу. Для органических реакций этого типа применимы те же законы, что и для неорганических. Отличием является то, что в органической химии окислительно-восстановительные процессы рассматриваются прежде всего по отношению к органическому веществу и связываются с изменением степени окисления углерода, являющегося реакционным центром молекулы. Эти реакции могут проходить по типу реакций присоединения, отщепления, замещения и т.п. Если атом углерода в органической молекуле окисляется (отдает электроны более электроотрицательному атому), то этот процесс относят к реакциям окисления, т.к. продукт восстановления окислителя (обычно неорганическое вещество) не является конечной целью данной реакции. И наоборот, реакцией восстановления считают процесс восстановления атома углерода в органическом веществе.

Часто в органической химии ограничиваются рассмотрением реакций окисления и восстановления как реакций, связанных с потерей и приобретением атомов водорода и кислорода.

Вещество окисляется, если оно теряет атомы Н и (или) приобретает атомы О. Кислородсодержащий окислитель обозначают символом [O]:



Вещество восстанавливается, если оно приобретает атомы Н и (или) теряет атомы О. Восстановитель обозначают символом [H]:



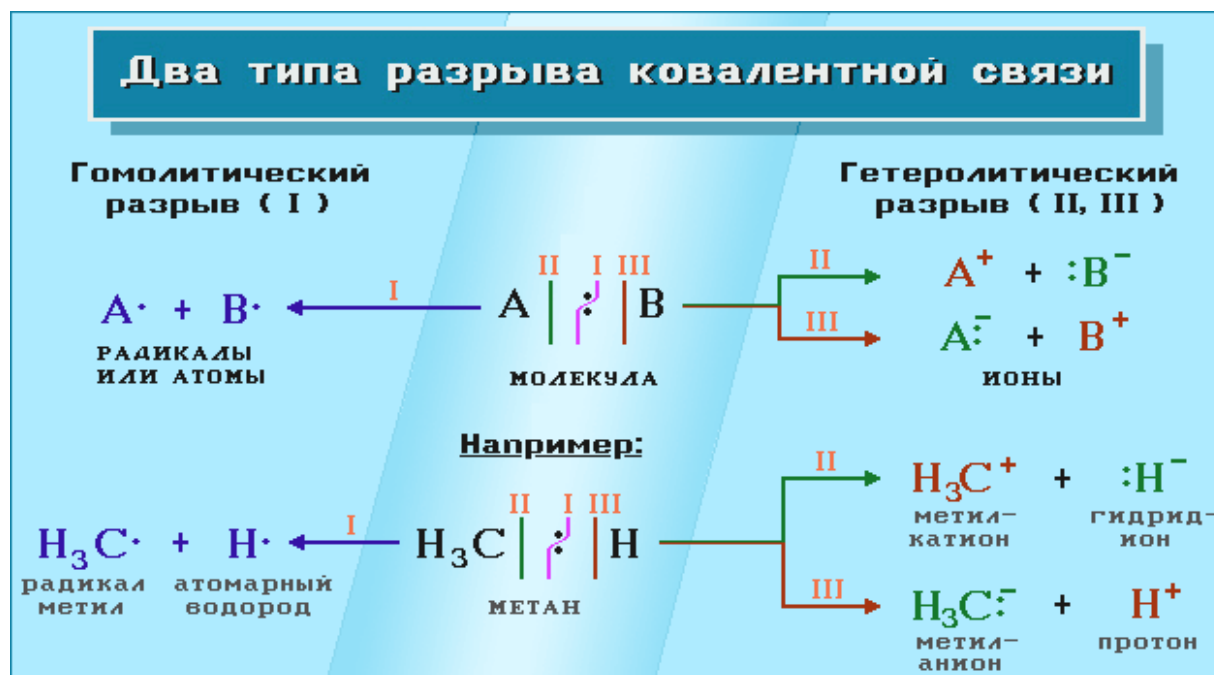
Степень окисления углерода в его соединениях изменяется в диапазоне от -4 (например, в метане  $\text{CH}_4$ ) до +4 (в  $\text{CO}_2$ ). В органических соединениях атомы углерода в одной и той же молекуле могут иметь разные степени окисления:  $^{-3}\text{CH}_3\text{-}^{-1}\text{CH}_2\text{-OH}$

## Классификация реакций по механизму разрыва связей

В зависимости от способа разрыва ковалентной связи в реагирующей молекуле органические реакции подразделяются на радикальные и ионные реакции. Ионные реакции в свою очередь делятся по характеру реагента, действующего на молекулу, на электрофильные и нуклеофильные. Разрыв ковалентной связи может происходить двумя способами, обратными механизмам ее образования.

Разрыв связи, при котором каждый атом получает по одному электрону из общей пары, называется *гомолитическим*: В результате гомолитического разрыва образуются сходные по электронному строению частицы, каждая из которых имеет неспаренный электрон. Такие частицы называются свободными радикалами.

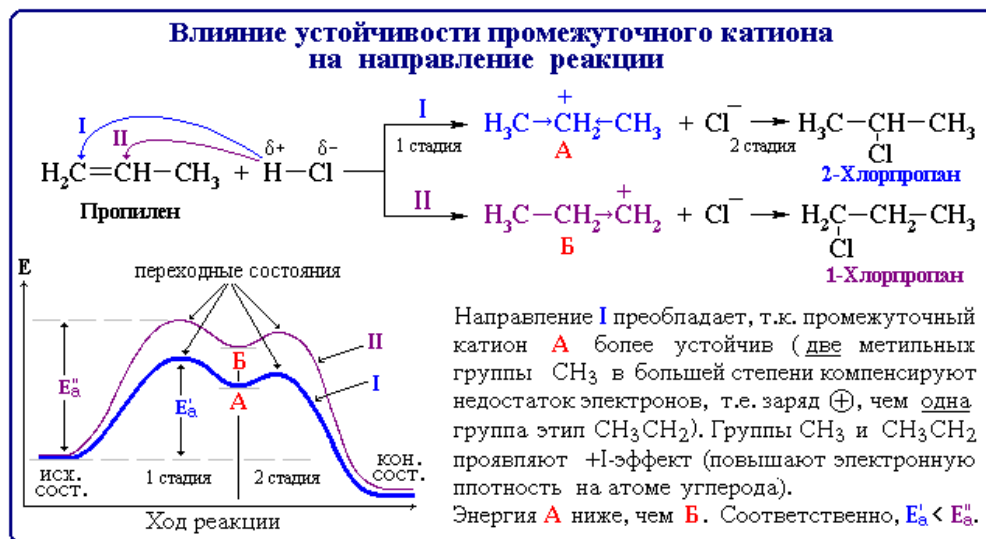
Если при разрыве связи общая электронная пара остается у одного атома, то такой разрыв называется *гетеролитическим*. В результате образуются разноименно заряженные ионы - катион и анион. Если заряд иона сосредоточен на атоме углерода, то катион называют карбокатионом, а анион - карбанионом.



Гомолитический разрыв более характерен для неполярных и слабополярных связей, а гетеролитический - для полярных.

Органические катионы, анионы и свободные радикалы являются неустойчивыми промежуточными частицами. Они возникают при разрыве ковалентных связей на некоторых стадиях в сложных реакциях и сразу же вступают в дальнейшие превращения. Относительная устойчивость и, следовательно, вероятность образования той или иной частицы определяются возможностью рассредоточения (делокализации) заряда в ионе или неспаренного электрона в радикале. Чем больше рассредоточен заряд в ионе или неспаренный электрон в радикале, тем меньшим запасом энергии обладают эти частицы и тем они стабильнее. Возможность делокализации электронов в ионе или радикале зависит от их строения и определяется влиянием атомов и атомных групп (электронными эффектами заместителей), связанных с атомом, несущим заряд или неспаренный электрон.

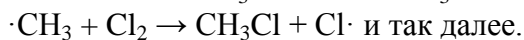
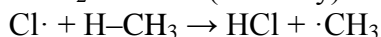
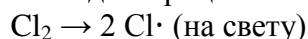
От устойчивости промежуточных частиц зависит направление реакции. Чем ниже энергия промежуточной частицы (т.е. больше устойчивость), тем меньше энергия активации ее образования. Это в значительной степени определяет направление реакции в соответствии с правилом: реакция идет через образование наиболее устойчивых промежуточных частиц. Пример:



Реакции, в которых происходит гомолитический разрыв связей и образуются свободно-радикальные промежуточные частицы, называются радикальными реакциями. Пример - реакция радикального замещения при хлорировании метана:



Стадии процесса:



Механизм радикального замещения обозначается символом  $S_R$  (по первым буквам английских терминов: S – substitution [замещение], R – radical [радикал]).

Реакции с участием свободных радикалов характерны для соединений с неполярными и слабополярными связями. Такие связи (например, C–C, C–H, Cl–Cl, O–O и т.п.) склонны к гомолитическому разрыву. Условия проведения радикальных реакций:

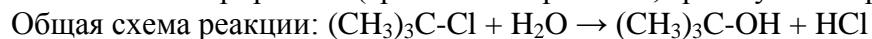
повышенная температура (часто реакцию проводят в газовой фазе),

действие света или радиоактивного излучения,

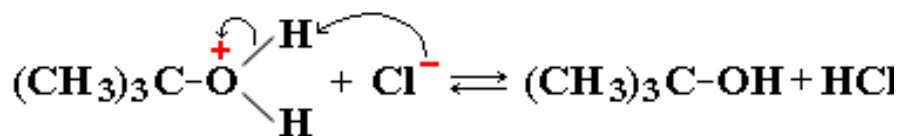
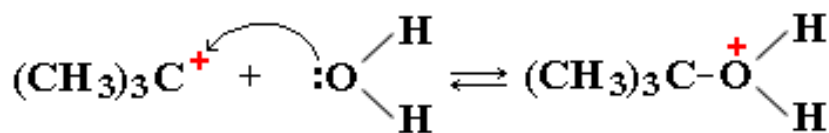
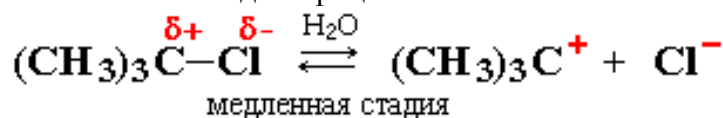
присутствие соединений - источников свободных радикалов (инициаторов),

неполярные растворители.

Реакции, в которых происходит гетеролитический разрыв связей и образуются промежуточные частицы ионного типа, называются ионными реакциями. Такие реакции характерны для соединений с полярными связями (C–O, C–N, C–Cl) и связями с высокой поляризуемостью (C=C, C=C–C=C, C=O и т.п.), благодаря их склонности к гетеролитическому разрыву. Пример ионной реакции - гидролиз 2-метил-2-хлорпропана (триметилхлорметана, трет-бутилхлорида)



Стадии процесса:



Органические катионы и анионы - неустойчивые промежуточные частицы. В отличие от неорганических ионов, постоянно присутствующих в водных растворах и расплавах, они возникают только в момент реакции и сразу же вступают в дальнейшие превращения. Условия ионных реакций:

невысокая температура;

полярные растворители, способные к сольватации образующихся ионов.

Действие света или радиоактивного излучения не влияет на скорость ионных реакций.

По характеру реагента, действующего на молекулу, ионные реакции делятся на электрофильные и нуклеофильные.

### Электрофильные реакции

Электрофильной называется реакция, в которой молекула органического вещества подвергается действию электрофильного реагента. Электрофильные ("любящие электроны") реагенты или электрофилы - это частицы (катионы или молекулы), имеющие свободную орбиталь на внешнем электронном уровне. Примеры электрофильных частиц:

$H^+$ ,  $CH_3^+$  и другие карбокатионы,  $NO_2^+$ ,  $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ .

Незаполненность внешнего электронного уровня в электрофиле показана на примере  $AlCl_3$ .

Электрофильное присоединение:

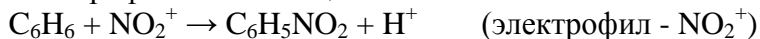


Стадии:



Механизм электрофильного присоединения обозначается символом  $Ad_E$  (по первым буквам английских терминов: Ad – addition [присоединение], E – electrophile [электрофил]).

Электрофильное замещение:



Катион  $NO_2^+$  образуется в смеси конц. кислот  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$ .

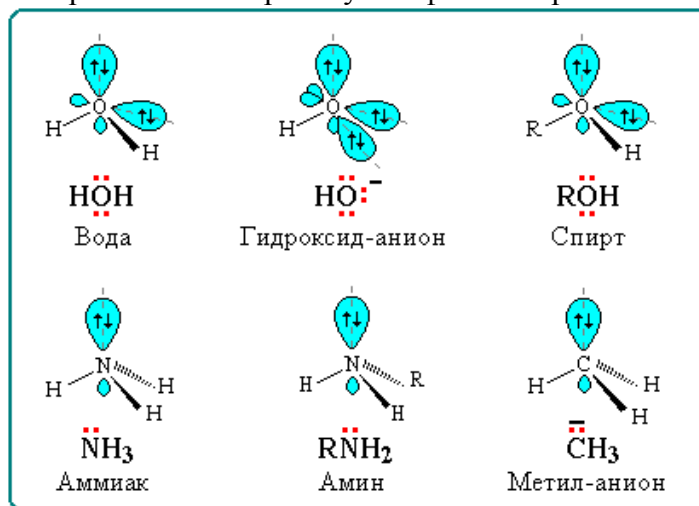
Обозначение механизма -  $S_E$  (S – substitution [замещение]).

### Нуклеофильные реакции

Нуклеофильной называется реакция, в которой молекула органического вещества подвергается действию нуклеофильного реагента. Нуклеофильные ("любящие ядро") реагенты, или нуклеофилы - это частицы (анионы или молекулы), имеющие неподеленную пару электронов на внешнем электронном уровне.

Примеры нуклеофильных частиц:  $H^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CN^-$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $NH_3$ .

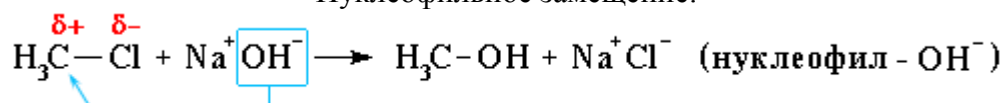
Строение некоторых нуклеофильных реагентов



Благодаря подвижности  $\pi$ -электронов, нуклеофильными свойствами обладают также молекулы, содержащие  $\pi$ -связи:  $CH_2=CH_2$ ,  $CH_2=CH-CH=CH_2$ ,  $C_6H_6$  и т.п. Это объясняет, почему этилен  $CH_2=CH_2$  и бензол  $C_6H_6$ , имея неполярные углерод-углеродные связи, вступают в ионные реакции с электрофильными реагентами. Примеры нуклеофильных реакций

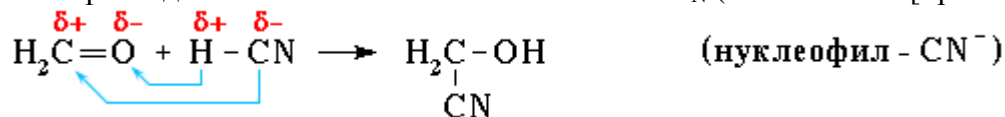


Нуклеофильное замещение:



Механизм нуклеофильного замещения обозначается символом  $S_N$  (по первым буквам английских терминов: S – substitution [замещение], N – nucleophile [нуклеофил]).

Нуклеофильное присоединение: Обозначение механизма –  $Ad_N$  (Ad – addition [присоединение]).



### Лабораторная работа

#### “Основные методы разделения и очистки органических веществ”

Продукт, выделенный из реакционной смеси, как правило, содержит примеси и обычно называется **сыром продуктом**. В качестве примесей могут присутствовать остатки исходных веществ и растворителя, в котором производился синтез, побочные продукты, возникающие в ходе синтеза, а иногда и примеси, содержащиеся в исходных веществах. Поэтому сырые продукты подвергаются очистке различными методами. В основном методы очистки зависят от физических и химических свойств, как основного вещества, так и примесей. Правильный выбор метода очистки обеспечивает минимальные потери вещества и времени. В лабораториях органического синтеза постоянно приходится иметь дело с разделением суспензий, очисткой твердых веществ, выделением веществ из растворов, применением различных видов перегонки для жидких веществ, методом экстрагирования как твердых, так и жидких веществ, а также очисткой газов пропусканием через промывные склянки, наполненные соответствующими жидкостями.

#### Метод разделения суспензий

В большинстве случаев находящиеся в осадке органические вещества отделяют от маточных растворов фильтрованием. Часто для этого применяют также центрифугирование. Поскольку эта операция протекает быстро, с минимальными потерями веществ, ею удобно пользоваться, когда требуется отделить небольшие количества веществ. Органические вещества хорошо растворимы в обычных органических растворителях. Следовательно, отделение осадка на фильтре от маточного раствора должно производиться минимальным количеством промывной жидкости. Для более полного отделения осадка от маточного раствора и ускорения фильтрования в лабораторных условиях применяют отсасывание. Фильтр или нутч-фильтр состоит из воронки Бюхнера, представляющей собой цилиндрическую воронку с ситчатым дном, и конической толстостенной колбы Бунзена, применяемой для работы под вакуумом (рис. 1.). На дно воронки Бюхнера кладут вырезанную по размерам дна фильтровальную бумагу, затем колбу подключают к водоструйному вакуум-наосу. Обычно между вакуум-наосом и колбой Бунзена помещают склянку Вульфа или Дрекслея, чтобы предотвратить засасывание воды в колбу, если в процессе фильтрования уменьшится напор воды. Перед началом работы фильтровальную бумагу, находящуюся на дне воронки, смачивают растворителем, включают вакуум-наос (при этом бумага присасывается ко дну воронки) и приступают к фильтрованию. На нутч-фильтре фильтруют только холодные суспензии, не требующие нагревания.

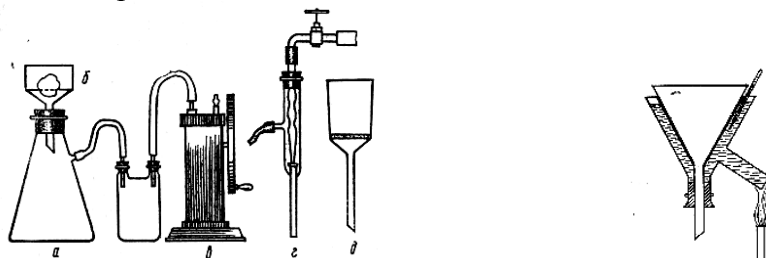


Рис. 1. Прибор для фильтрования в вакууме и металлическая воронка для горячего фильтрования: а - колба Бунзена; б - воронка Бюхнера; в - насос Комовского; г - водоструйный насос; д - воронка Шотта.

Собранный на фильтре осадок тщательно отжимают стеклянной палочкой с «пяткой» до тех пор, пока не перестанет капать маточный раствор. Это делается для того, чтобы предотвратить образование трещин в осадке. После этого осадок промывают растворителем, из которого выделяли продукт, или каким-либо другим растворителем, в котором этот осадок нерастворим. Обычно промывают осадок небольшими порциями растворителя. Вначале колбу Бунзена соединяют с атмосферой и пропитывают осадок на фильтре жидкостью для промывания. После этого в колбе создают вакуум и тщательно отсасывают промывную жидкость. Операцию повторяют несколько раз, затем осадок снимают с фильтра и сушат.

Кроме того, в лабораторной практике для отделения твердой фазы от жидкой часто пользуются обычной стеклянной воронкой с вложенным в нее бумажным фильтром (край фильтра не должен доходить до края воронки на 3 – 5 мм). Перед фильтрованием фильтр в воронке смачивают тем растворителем, который служил для приготовления раствора. Уровень жидкости в воронке во время фильтрования должен быть ниже края бумаги. Фильтрование значительно ускоряется при пользовании складчатым фильтром, так как фильтрующая поверхность у него больше. При фильтровании горячих растворов пользуются специальной металлической воронкой, служащей обогревательным кожухом, чтобы предотвратить охлаждение раствора, что может привести к кристаллизации вещества.

### ***Разделение твердых смесей и очистка твердых веществ***

Выбор метода разделения и очистки твердых смесей органических веществ, прежде всего, определяется свойствами веществ, подвергаемых разделению или очистке, степенью требуемой чистоты, химическим характером примесей, а также рациональностью самого метода. Органические соединения обладают самой различной растворимостью. Это свойство используется при очистке и разделении органических веществ перекристаллизацией твердых веществ, в частности, дробной перекристаллизацией, а также экстракцией. Кроме того, разделение и очистка твердых веществ могут быть осуществлены с помощью возгонки и различных видов перегонки простой, вакуумной и перегонки с водяным паром. Если смесь состоит из весьма близких по химическому строению веществ, то для их разделения используют распределительную и адсорбционную хроматографию.

### ***Перекристаллизация***

Процесс перекристаллизации является одним из важнейших и общепринятых методов очистки твердых органических веществ. Его используют как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Сущность метода заключается в том, что твердое вещество, которое нужно перекристаллизовать, растворяют при нагревании в соответствующем растворителе. Вещества растворяют в колбе с обратным холодильником. Растворитель берут в количестве, достаточном для полного растворения вещества, подвергаемого перекристаллизации при нагревании (нерастворимые примеси остаются в растворе). От правильного выбора растворителя зависит успешное проведение процесса перекристаллизации. Растворитель должен отвечать ряду требований: 1) вещество, взятое для перекристаллизации, должно растворяться в данном растворителе при нагревании значительно лучше, чем на холоду, и не должно реагировать с ним; 2) растворитель не должен растворять примеси, которые необходимо отфильтровывать, или должен растворять их настолько хорошо, чтобы при охлаждении раствора они не выпадали вместе с основным продуктом в осадок, а оставались в маточном растворе; 3) температура кипения растворителя должна быть ниже температуры плавления перекристаллизуемого вещества примерно на 8-12 °С, так как в противном случае вещество, охлаждаясь при кристаллизации, захватывает с собой как примеси, так и растворитель, еще более загрязняя этим кристаллы.

Сведения о растворимости органических соединений берут из справочников или подбирают растворитель экспериментальным путем на основании пробирочных опытов. Для этого в ряд пронумерованных пробирок помещают одинаковое количество растертого в порошок вещества и доливают по 1 мл различных растворителей. Затем пробирки закрывают пробками со вставленными стеклянными трубками, выполняющими роль воздушных холодильников, нагревают до кипения и отмечают, в какой пробирке вещество растворилось полностью. После охлаждения растворов определяют, в какой из пробирок выпало наибольшее количество кристаллов. Их от-

фильтровывают, сушат и взвешивают. Этот растворитель и берут для работы. Иногда при выборе растворителя пользуются эмпирическим правилом «подобное растворяет подобное», т. е. вещества хорошо растворяются в таких растворителях, строение молекул которых химически подобно строению молекул этих веществ. Например, низшие спирты, низшие карбоновые кислоты, алифатические и ароматические оксикислоты, простейшие сахара и другие вещества, которые содержат гидроксильную группу, в большинстве случаев хорошо растворяются в воде и спиртах. Петролейный эфир, бензин, бензол - хорошие растворители для высших углеводов. Карбоновые кислоты хорошо кристаллизуются из ледяной уксусной кислоты.

Горячий раствор, насыщенный кристаллизуемым веществом, фильтруют от нерастворенных примесей, полученный фильтрат охлаждают. Выпавший осадок фильтруют, промывают на фильтре и сушат. Для более полного выпадения осадка раствор охлаждают на бане с ледяной водой или накрывают раствор часовым стеклом и дают ему возможность медленно охлаждаться. При медленной кристаллизации образуются большие кристаллы, которые захватывают из раствора значительное количество примесей и поэтому более загрязнены, чем кристаллы, образующиеся при средней скорости кристаллизации. Некоторые органические вещества способны образовывать пересыщенные растворы. Чтобы вызвать кристаллизацию вещества из такого раствора, вносят в раствор «затравку»- кристаллики выделяемого вещества - или вызывают кристаллизацию, потирая стеклянной палочкой о стенки сосуда. Иногда при растворении органических соединений, содержащих примеси красящих веществ, раствор получается окрашенным. Примеси окрашенных веществ, как правило, затрудняют кристаллизацию основного продукта.

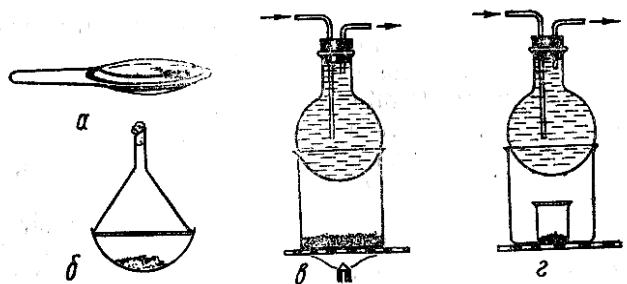
Обычно полярные растворители обесцвечивают активированным углем, добавляя его к горячему раствору в количестве  $\frac{1}{20}$ - $\frac{1}{50}$  от массы кристаллизуемого раствора. Температура подогретого раствора при добавлении угля должна быть значительно ниже температуры кипения раствора, так как в противном случае добавление активированного угля может вызвать бурное кипение и выброс жидкости. Затем раствор тщательно перемешивают, кипятят в течение 10-15 мин и в горячем виде фильтруют. Если раствор полностью не обесцветился, то процесс обработки активированным углем повторяют. При нагревании некоторые соединения могут легко окисляться за счет кислорода, адсорбированного углем. Растворы неионизированных растворителей (бензола, гексана, хлороформа, дихлорэтана, четыреххлористого углерода) обесцвечивают оксидом алюминия. Их фильтруют через слой оксида алюминия, помещенного на фильтр в воронку Бюхнера или на стеклянный фильтр.

Очищенное вещество высушивают, взвешивают, вычисляют выход в процентах и определяют температуру плавления. При хорошей очистке продукта температура плавления колеблется в пределах 1-2° С. Если интервал температур шире, то это свидетельствует о том, что вещество недостаточно очищено и требует перекристаллизации. Когда температура плавления полученного вещества известна, ее сравнивают с найденной из опыта. Совпадение значений этих температур указывает на то, что вещество очищено хорошо. Если температура плавления вещества будет ниже по сравнению с указанной в справочнике, то вещество снова подвергают перекристаллизации.

### ***Возгонка (сублимация)***

Известно, что с повышением температуры упругость пара твердых веществ, как и жидкостей, увеличивается. Имеется ряд веществ (нафталин, бензойная кислота, хинон и др.), упругость паров, которых в твердом состоянии очень высокая, вследствие чего их можно не расплавляя, перевести в пар, а последний (минуя жидкую фазу) сконденсировать в твердое вещество. Этот процесс называют возгонкой, или сублимацией. Возгонка применяется для очистки органических веществ в том случае, когда возгоняется лишь основной продукт, а примеси, имея меньшую упругость паров, не испаряются. Для очистки вещества возгонкой используют фарфоровую чашку, которую закрывают широким концом воронки, причем диаметр воронки должен быть несколько меньше диаметра чашки (рис. 2). Узкий конец воронки закрывают ватным тампоном. Чтобы возгон не попал обратно в чашку, ее накрывают листком фильтровальной бумаги с несколькими отверстиями (отверстия пробивают иглой). Вещество для возгонки предвари-

тельно должно быть мелко раздроблено. Для возгонки можно воспользоваться приборами, состоящими из стаканов и колб-холодильников.



**Рис. 2. Приборы для сублимации: а - прибор для сублимации небольших количеств вещества; б - прибор из фарфоровой испарительной чашки и химической воронки; в, г - приборы из химических (или фарфоровых) стаканов и круглодонных колб.**

### Лабораторная работа

#### *“Основные методы разделения и очистки органических веществ”*

Для очистки веществ от примесей и разделения смеси веществ с помощью растворителя существует способ, известный под названием экстракции, или извлечения. Этот способ основан на различной растворимости веществ в данном растворителе или же в двух несмешивающихся растворителях.

#### Экстрагирование из растворов

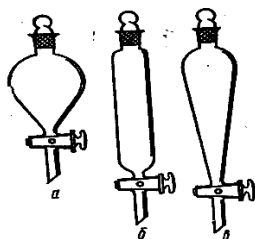
Оптимальные условия экстрагирования определяют, исходя из закона распределения Нернста, согласно которому отношение концентраций растворенного вещества в двух несмешивающихся и находящихся в равновесии растворителях является величиной постоянной:

$$K = C_a / C_b$$

где  $K$  – коэффициент распределения;  $C_a$  и  $C_b$  – концентрации вещества, растворенного в обоих растворителях.

Экстракция вещества легко осуществима, если вещество растворяется в экстрагирующем растворителе легче, чем в другом растворителе, и коэффициент распределения отличается от 1. Для вещества с коэффициентом распределения  $K < 100$  недостаточно однократного экстрагирования. В этом случае применяют многократно повторяемое экстрагирование свежим растворителем. В лаборатории органической химии чаще всего проводят экстрагирование веществ из водных растворов.

Для экстрагирования органических соединений из водных растворов применяют диэтиловый и петролейный эфиры, бензин, бензол, хлороформ. Экстрагирование веществ из водных растворов и разделение несмешивающихся жидкостей проводят с помощью делительных воронок (рис. 3). Перед началом работы верхнюю пробку и нижний край делительной воронки смазывают тонким слоем вазелина. Затем в нее наливают раствор, подлежащий экстракции, и добавляют туда растворитель (от  $1/5$  до  $1/3$  объема раствора), при этом следят, чтобы количество жидкости в воронке не превышало  $2/3$  объема. Делительную воронку закрывают пробкой и осторожно встряхивают, плавно переворачивая вверх - вниз в течение 5-15 мин, придерживая при этом пробку и кран руками. Обычно при встряхивании повышается давление внутри воронки, для выравнивания его делительную воронку поворачивают пробкой вниз и открывают кран. Собранные пары растворителя выходят, и давление уравнивается с атмосферным. Так повторяют несколько раз. Затем делительную воронку закрепляют в вертикальном положении и оставляют до полного разделения слоев. Нижний слой спускают через кран, а верхний – сливают через верхнее отверстие. Следует помнить, что при спуске нижнего слоя верхнее отверстие делительной воронки должно быть открытым. Для более полного извлечения вещества экстрагирование из одного и того же раствора повторяют несколько раз подряд, приливая каждый раз свежие порции растворителя.

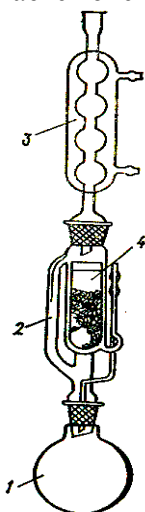


**Рис. 3. Делительные воронки с пришлифованными пробками:**  
**а - колбообразная; б - цилиндрическая; в - коническая.**

Соединенные вытяжки растворителя очищают от посторонних веществ, чаще всего от кислот и оснований, извлеченных вместе с растворителем; затем экстракт высушивают осушителем, декантируют или фильтруют, отгоняют растворитель, а остаток очищают перекристаллизацией, возгонкой или перегонкой. Чтобы определить окончание экстрагирования, несколько капель последней порции экстракта упаривают на часовом стекле досуха. Если проба испарится без остатка, экстрагирование прекращают.

#### **Экстрагирование из смеси твердых веществ**

При экстрагировании твердых веществ в лаборатории применяют аппарат Сокслета (рис.1. 4) (лучше всего на шлифах), который состоит из круглодонной колбы 1, экстрактора 2 и обратного холодильника 3. К колбе с растворителем присоединяют экстрактор, в котором находится вещество, плотно завернутое в фильтровальную бумагу в виде пакетика или помещенное в специальную гильзу. Растворитель в колбе нагревают до кипения. Пары его поступают в экстрактор, затем в холодильник, где конденсируются. Конденсат стекает на пакетик с экстрагируемым веществом и извлекает нужное соединение, после чего его переливают обратно через трубку для отвода экстракта в колбу. При этом количество жидкости практически не изменяется, происходит постепенное накапливание извлеченного вещества. После окончания экстрагирования из раствора отгоняют растворитель, а в остатке остается экстрагированное вещество.



**Рис.4. Аппарат Сокслета: 1 - круглодонная колба; 2 - экстрактор;**  
**3 - обратный холодильник; 4 - патрон из фильтровальной бумаги с твердым веществом,**  
**подвергаемым экстрагированию**

#### **Разделение жидких смесей и очистка жидкостей**

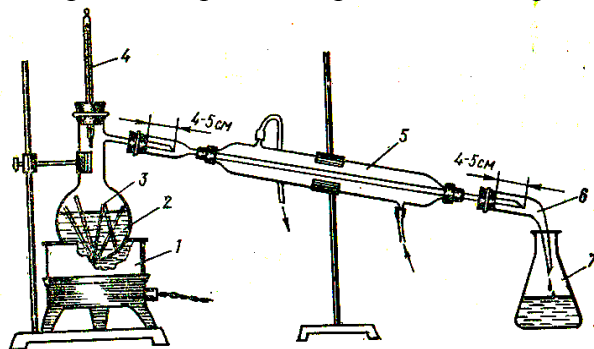
Одним из важнейших и удобных способов разделения и очистки органических веществ является **перегонка**. Этот метод применяют в том случае, когда вещество при перегонке (при температуре кипения) практически не подвергается разложению. Разделение смеси жидкостей возможно лишь в том случае, когда пар, образующийся при перегонке, и жидкость имеют различный состав. На основании этого положения известный русский химик Д. И. Коновалов установил законы, характеризующие соотношения между составами равновесных жидкостей и пара.

Растворы, которые перегоняются без изменения состава и температуры кипения, т. е. при перегонке не разделяются, называются азеотропными, или нераздельнокипящими, растворами. Существующие способы перегонки разделяют на два типа: 1) простая перегонка и 2) ректификация.

**Простая перегонка** применяется для удаления растворителей, разделения нескольких продуктов реакции, имеющих различную температуру кипения, а также для очистки жидкостей от примесей. По условиям проведения различают три вида перегонки: а) перегонка при атмосферном давлении; б) перегонка при уменьшенном давлении, т. е. перегонка в вакууме; в) перегонка с водяным паром, применяемая для удаления растворителей и отделения основного вещества от примесей. Для каждого вида перегонки установка должна быть собрана так, чтобы ее размеры соответствовали объему перегоняемого вещества.

#### **Простая перегонка при атмосферном давлении**

Простая перегонка очень удобна для разделения жидкостей, т. е. очистки их от нелетучих и труднолетучих примесей. При простой перегонке пары кипящей жидкости из перегонной колбы поступают непосредственно в холодильник, где они превращаются в конденсат. Следовательно, разделение смесей жидкостей происходит главным образом на стадии испарения. Этот вид перегонки применяется в основном тогда, когда температуры кипения веществ в перегоняемой смеси намного отличаются друг от друга. Простая перегонка дает удовлетворительное разделение при условии, что разница температур кипения жидкостей, составляющих смесь, не меньше  $80^{\circ}\text{C}$ . Общий вид прибора для простой перегонки представлен на рис.5.



**Рис. 5. Прибор для простой перегонки при атмосферном давлении:**  
**1 - водяная баня; 2 - колба Вюрца; 3- капилляры; 4- термометр;**  
**5 - водяной холодильник Либиха; 6 - аллонж; 7 - приемник (колба эрленмейера).**

При перегонке жидкостей, температура кипения которых ниже  $120-130^{\circ}\text{C}$ , используют холодильник с водяной рубашкой - холодильник Либиха, - в который непрерывно поступает вода. Для перегонки жидкостей, имеющих температуру кипения свыше  $120-130^{\circ}\text{C}$ , применяют воздушный холодильник. Приемником могут служить различные плоскодонные колбы. Если перегоняемое вещество разлагается влагой воздуха, то берут аллонж с тубусом для хлоркальциевой трубки, присоединяя его герметически к приемнику. Аллонж с тубусом используют также и при перегонке легко испаряющихся жидкостей. Приемную колбу, в которую собирают легко испаряющуюся жидкость, помещают в баню со льдом. Необходимо строго следить за тем, чтобы внутреннее пространство приборов, не предназначенных для работы под давлением, всегда было соединено с атмосферой. После того как установка для перегонки собрана, и все части ее плотно соединены между собой, пробку с термометром вынимают и вставляют в горловину колбы Вюрца воронку, нижний конец которой должен опускаться несколько ниже бокового отвода колбы. Перегоняемую жидкость через воронку заливают в колбу, заполняя ее не больше чем на  $\frac{2}{3}$  объема. Затем воронку вынимают и в находящуюся в колбе жидкость вносят «кипелки», чтобы обеспечить равномерное кипение и предотвратить возможный перегрев жидкости. В качестве «кипелок» используют кусочки пористых тел: кирпича, шамота, разбитой глиняной тарелки и др. Обычно «кипелки» вносят в колбу с перегоняемой жидкостью перед началом нагревания.

## ЛЕКЦИЯ № 2 “Углеводороды”

### План:

1. Классификация углеводородов.
2. Алканы: способы получения и химические свойства.
3. Алкены: способы получения и химические свойства.
4. Алкины: способы получения и химические свойства.
5. Арены: способы получения и химические свойства.

### 1. Классификация углеводородов

Углеводороды – органические соединения, в состав которых входят только два элемента: углерод и водород. Например:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  и т.п. В общем виде –  $\text{C}_x\text{H}_y$

Углеводороды имеют важное научное и практическое значение. Во-первых, представления о строении и свойствах этих веществ служат основой для изучения органических соединений других классов, т.к. молекулы любых органических веществ содержат углеводородные фрагменты. Во-вторых, знание свойств углеводородов позволяет понять исключительную ценность этих соединений как исходного сырья для синтеза самых разнообразных органических веществ, широко используемых человеком. Углеводороды содержатся в земной коре в составе нефти, каменного и бурого углей, природного и попутного газов, сланцев и торфа. Запасы этих полезных ископаемых на Земле не безграничны. Однако до настоящего времени они расходуются главным образом в качестве топлива (двигатели внутреннего сгорания, тепловые электростанции, котельные) и лишь незначительная часть используется как сырье в химической промышленности. Так, до 85% всей добываемой нефти идет на получение горюче-смазочных материалов и лишь около 15% применяется как химическое сырье. Поэтому важнейшей задачей является поиск и разработка альтернативных источников энергии, которые позволят более рационально использовать углеводородное сырье.

Классификацию углеводородов проводят по следующим структурным признакам, определяющим свойства этих соединений:

- 1) строение углеродной цепи (углеродного скелета);
- 2) наличие в цепи кратных связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}\equiv\text{C}$  (степень насыщенности).

1. В зависимости от строения углеродной цепи углеводороды подразделяются на две группы: ациклические или алифатические, т.е. "жирные" (от греческого слова "алеифар" – "жир", т.к. впервые структуры с длинными углеродными цепями были обнаружены в составе жиров); циклические.

Открытая (незамкнутая) цепь алифатических углеводородов может быть неразветвленной или разветвленной. Углеводороды с неразветвленной углеродной цепью называют нормальными (н-) углеводородами.

- Среди циклических углеводородов выделяют:
- алициклические (т.е. алифатические циклические);
  - ароматические (арены).

В этом случае классификационным признаком служит строение цикла.

К ароматическим углеводородам относят соединения, содержащие один или несколько бензольных циклов (формула бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

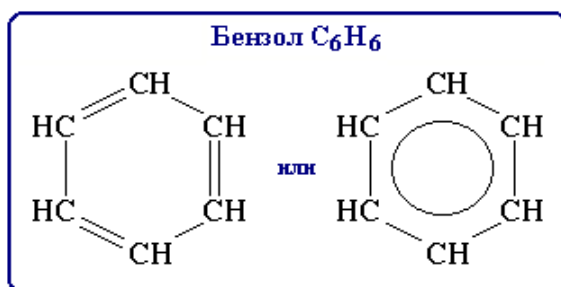
2. По степени насыщенности различают:

насыщенные (предельные) углеводороды (алканы и циклоалканы), в которых имеются только простые связи  $\text{C}-\text{C}$  и отсутствуют кратные связи;

ненасыщенные (непредельные), содержащие наряду с одинарными связями  $\text{C}-\text{C}$  двойные и/или тройные связи (алкены, алкадиены, алкины, циклоалкены, циклоалкины).



Следует заметить, что хотя по составу бензол  $C_6H_6$  формально соответствует ненасыщенным циклическим углеводородам (его молекулу часто изображают как шестичленный цикл с тремя двойными связями), по свойствам это соединение резко отличается от ненасыщенных веществ из-за делокализации кратных связей. Поэтому соединения ряда бензола относят к самостоятельной группе ароматических углеводородов (аренов).



## 2. Алканы: способы получения и химические свойства.

**Алканы (парафины)** – это предельные углеводороды, которые имеют все одинарные связи при атоме углерода в  $sp^3$  – гибридизации. Общая формула  $C_nH_{2n+2}$ ,

Гомологический ряд – это группа органических соединений с однотипной структурой, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на постоянную группу атомов ( $-CH_2-$ ). Отдельные члены этого ряда называются гомологами, а группа атомов, на которую различаются соседние гомологи, – гомологической разностью. Гомологи отличаются молекулярной массой, и, следовательно, физическими характеристиками.

Имея одинаковый качественный состав и однотипные химические связи, гомологи обладают сходными химическими свойствами. Поэтому, зная химические свойства одного из членов гомологического ряда, можно предсказать химическое поведение и других членов этого ряда.

С увеличением числа углеродных атомов в молекуле алкана (с ростом молекулярной массы) в гомологическом ряду наблюдается закономерное изменение физических свойств гомологов (переход количества в качество): повышаются температуры кипения и плавления, увеличивается плотность.



Гомологический ряд алканов легко составить, прибавляя каждый раз к предыдущей цепочке новый атом углерода и дополняя его оставшиеся валентности до 4-х атомами водорода. Другой вариант – добавление в цепь группы  $-\text{CH}_2-$ :

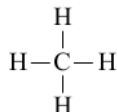
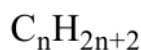
$\text{CH}_4$  или  $\text{H}-\text{CH}_2-\text{H}$  – первый член гомологического ряда – метан (содержит 1 атом C);

$\text{CH}_3-\text{CH}_3$  или  $\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{H}$  – 2-й гомолог – этан (2 атома C);

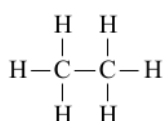
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  – 3-й гомолог – пропан (3 атома C);

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  или  $\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{H}$  – бутан (4 атома C).

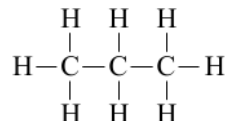
## АЛКАНЫ



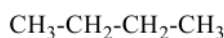
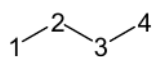
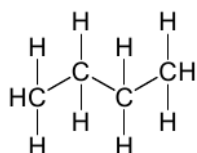
метан



этан



пропан

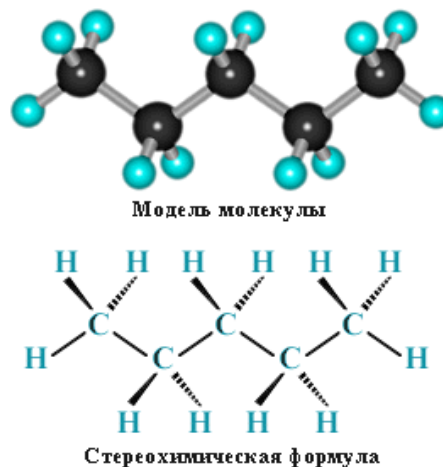
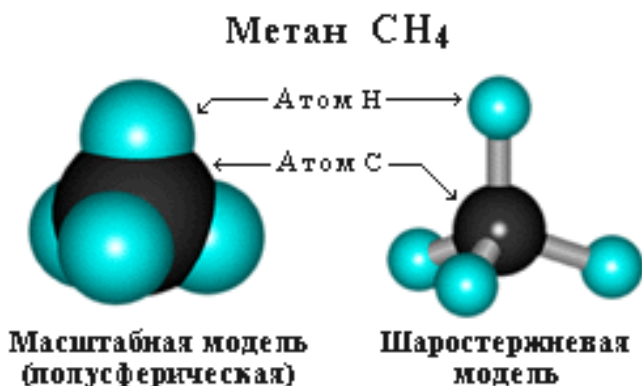


н-бутан

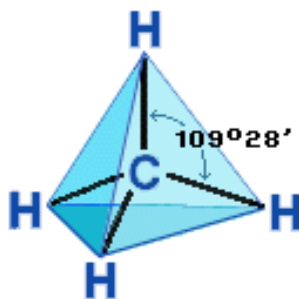
Суффикс **-ан** является характерным для названия всех алканов. Начиная с пятого гомолога, название алкана образуется из греческого числительного, указывающего число атомов углерода в молекуле, и суффикса -ан: пентан  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , гексан  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , гептан  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , октан  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , нонан  $\text{C}_9\text{H}_{20}$ , декан  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  и т.д.

Алканы от  $\text{CH}_4$  до  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  – газы, от  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  до  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$  – жидкости, далее – твердые вещества.

### Пентан $\text{C}_5\text{H}_{12}$

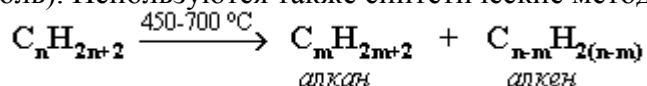


Насыщенный атом углерода в алканах связан с четырьмя другими атомами. Следовательно, его состояние соответствует  $sp^3$ -гибридизации. В этом случае каждая из четырех  $sp^3$ -гибридных АО углерода участвует в осевом ( $\sigma$ -) перекрывании с s-АО водорода или с  $sp^3$ -АО другого атома углерода, образуя  $\sigma$ -связи C-H или C-C. Четыре  $\sigma$ -связи углерода направлены в пространстве под углом  $109^\circ 28'$ , что соответствует наименьшему отталкиванию электронов. Поэтому молекула простейшего представителя алканов – метана  $\text{CH}_4$  – имеет форму тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а в вершинах – атомы водорода:



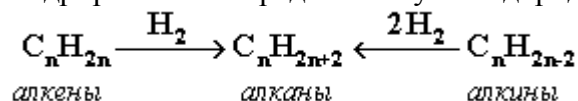
Для получения гомологов используются общие методы синтеза.

Алканы выделяют из природных источников (природный и попутный газы, нефть, каменный уголь). Используются также синтетические методы. Крекинг нефти (промышленный способ)

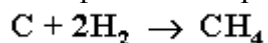


При крекинге алканы получают вместе с непредельными соединениями (алкенами). Этот способ важен тем, что при разрыве молекул высших алканов получается очень ценное сырье для органического синтеза: пропан, бутан, изобутан, изопентан и др.

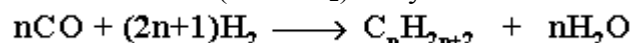
Гидрирование непредельных углеводородов:



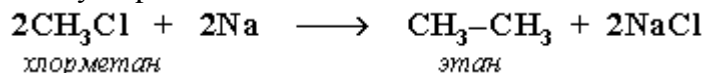
Газификация твердого топлива (при повышенной температуре и давлении, катализатор Ni):



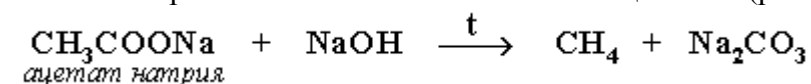
Из синтез-газа (CO + H<sub>2</sub>) получают смесь алканов:



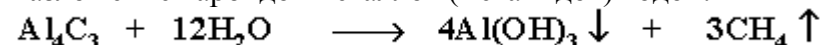
Реакция Вюрца: синтез более сложных алканов из галогенопроизводных с меньшим числом атомов углерода:



Из солей карбоновых кислот сплавление со щелочью (реакция Дюма)



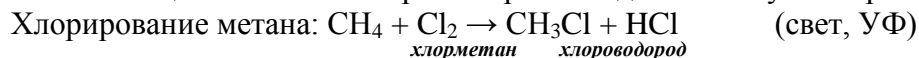
Разложение карбидов металлов (метанидов) водой:



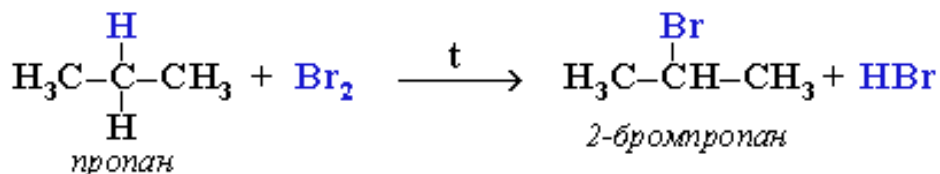
### Химические свойства алканов

**Реакции замещения.** В молекулах алканов связи С-Н пространственно более доступны для атаки другими частицами, чем менее прочные связи С-С. В определенных условиях происходит разрыв именно С-Н-связей и осуществляется замена атомов водорода на другие атомы или группы атомов.

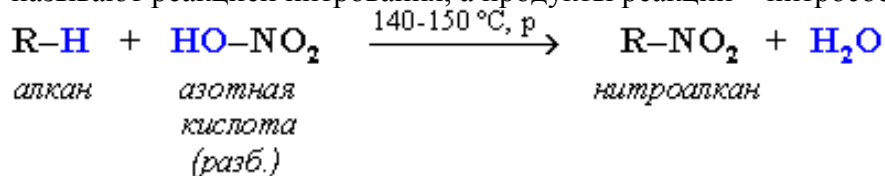
Галогенирование алканов – реакция замещения одного или более атомов водорода в молекуле алкана на галоген. Продукты реакции называют галогеналканами или галогенопроизводными алканов. Реакция алканов с хлором и бромом идет на свету или при нагревании.



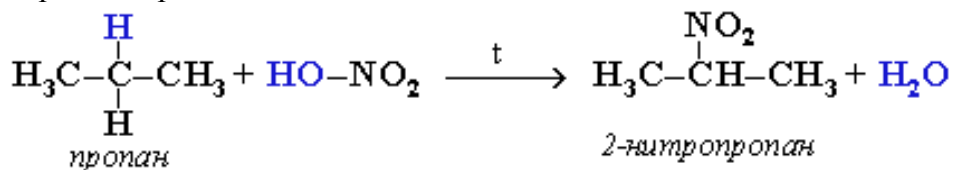
При хлорировании или бромировании алкана с вторичными или третичными атомами углерода легче всего идет замещение водорода у третичного атома, труднее у вторичного и еще труднее у первичного. Это объясняется большей устойчивостью третичных и вторичных углеводородных радикалов по сравнению с первичными вследствие делокализации неспаренного электрона. Поэтому, например, при бромировании пропана основным продуктом реакции является 2-бром-пропан:



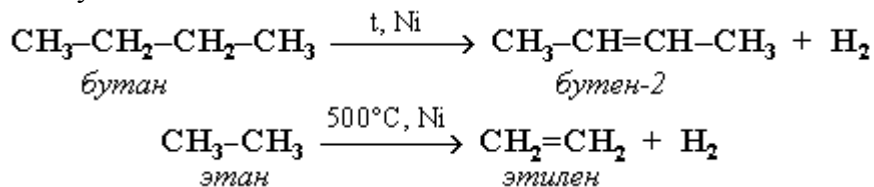
Алканы обесцвечивают раствор брома при нагревании, вступая в реакцию радикального замещения. На алканы действует разбавленная азотная кислота при нагревании и давлении. В результате происходит замещение атома водорода на остаток азотной кислоты – нитрогруппу NO<sub>2</sub>. Эту реакцию называют реакцией нитрования, а продукты реакции – нитросоединениями.



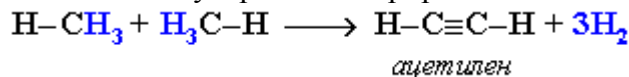
При нитровании алканов также соблюдается порядок реакционной способности С–Н-связей, характерный для реакций радикального замещения:



*Дегидрирование алканов.* При нагревании алканов в присутствии катализаторов происходит их каталитическое дегидрирование за счет разрыва связей С–Н и отщепления атомов водорода от соседних углеродных атомов. При этом алкан превращается в алкен с тем же числом углеродных атомов в молекуле:

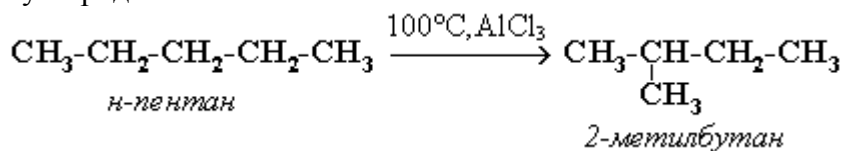


При  $t = 1500^\circ\text{C}$  происходит межмолекулярное дегидрирование метана по схеме:



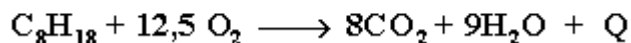
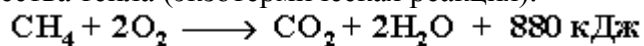
Эта реакция используется для промышленного получения ацетилена.

*Изомеризация алканов.* Алканы нормального строения под влиянием катализаторов и при нагревании способны превращаться в разветвленные алканы без изменения состава молекул, т.е. вступать в реакции изомеризации. В этих реакциях участвуют алканы, молекулы которых содержат не менее 4-х углеродных атомов.



*Реакции окисления алканов.* В органической химии реакции окисления и восстановления рассматриваются как реакции, связанные с потерей и приобретением органическим соединением атомов водорода и кислорода. Эти процессы, естественно, сопровождаются изменением степеней окисления атомов. Окисление органического вещества – введение в его состав кислорода и (или) отщепление водорода. Восстановление – обратный процесс (введение водорода и отщепление кислорода). Учитывая состав алканов (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>), можно сделать вывод о их неспособности вступать в реакции восстановления, но возможности участвовать в реакциях окисления. При обычной температуре алканы не вступают в реакции даже с сильными окислителями (H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub> и т.п.). При внесении в открытое пламя алканы горят. При этом в избытке кислорода происходит их полное окисление до CO<sub>2</sub>, где углерод имеет высшую степень окисления +4, и

воды. Горение углеводородов приводит к разрыву всех связей С-С и С-Н и сопровождается выделением большого количества тепла (экзотермическая реакция).



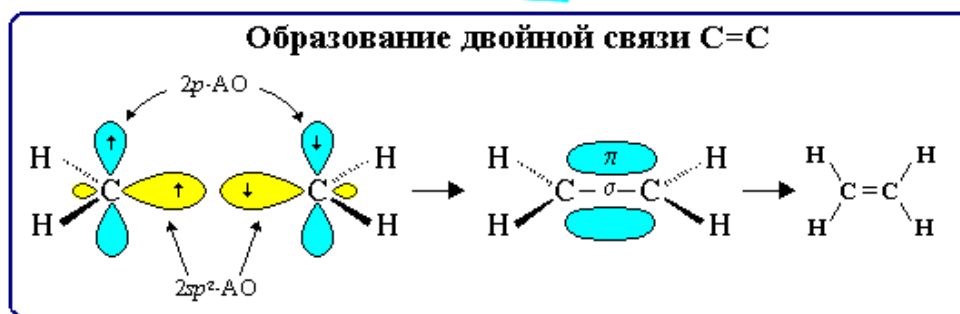
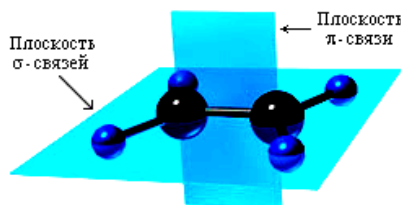
Применение алканов. Предельные углеводороды находят широкое применение в самых разнообразных сферах жизни и деятельности человека.

Газообразные алканы (метан и пропан-бутановая смесь) используются в качестве ценного топлива. Жидкие углеводороды составляют значительную долю в моторных и ракетных топливах и используются в качестве растворителей. Вазелиновое масло (смесь жидких углеводородов с числом атомов углерода до 15) – прозрачная жидкость без запаха и вкуса, используется в медицине, парфюмерии и косметике. Вазелин (смесь жидких и твердых предельных углеводородов с числом углеродных атомов до 25) применяется для приготовления мазей, используемых в медицине. Парафин (смесь твердых алканов  $\text{C}_{19}$ – $\text{C}_{35}$ ) – белая твердая масса без запаха и вкуса (тпл. = 50–70°C) – применяется для изготовления свечей, пропитки спичек и упаковочной бумаги, для тепловых процедур в медицине и т.д. Нормальные предельные углеводороды средней молекулярной массы используются как питательный субстрат в микробиологическом синтезе белка из нефти. Большое значение имеют галогенопроизводные алканов, которые используются как растворители, хладоагенты и сырье для дальнейших синтезов. В современной нефтехимической промышленности предельные углеводороды являются базой для получения разнообразных органических соединений, важным сырьем в процессах получения полупродуктов для производства пластмасс, каучуков, синтетических волокон, моющих средств и многих других веществ.

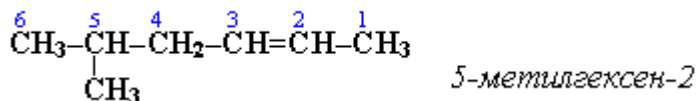
### 3. Алкены: способы получения и химические свойства.

**Алкены** – это углеводороды, которые имеют одну двойную связь при атоме углерода в  $sp^2$ -гибризации. Общая формула  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . По систематической номенклатуре названия алкенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса **-ан** на **-ен**: 2 атома С → этан → этен; 3 атома С → пропан → пропен и т.д.

Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя двойную связь (т.е. она может быть не самой длинной).

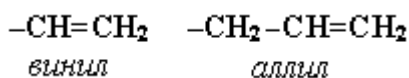


Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к двойной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение двойной связи, ставится обычно после суффикса –ен. Например:

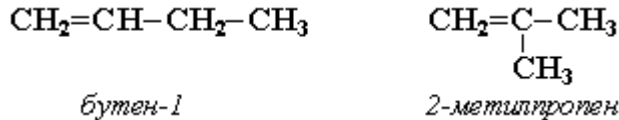


Для простейших алкенов применяются также исторически сложившиеся названия: этилен (этен), пропилен (пропен), бутилен (бутен-1), изобутилен (2-метилпропен) и т.п. В номенклату-

ре различных классов органических соединений наиболее часто используются следующие одно-валентные радикалы алкенов:



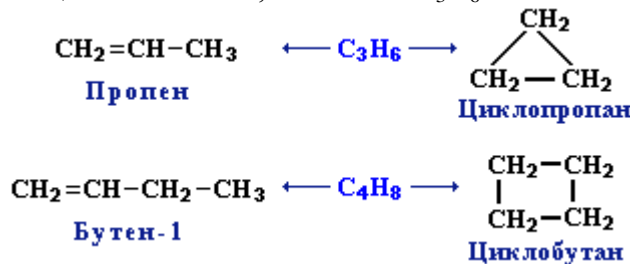
Изомерия углеродного скелета (начиная с C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>):



Изомерия положения двойной связи (начиная с C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>):

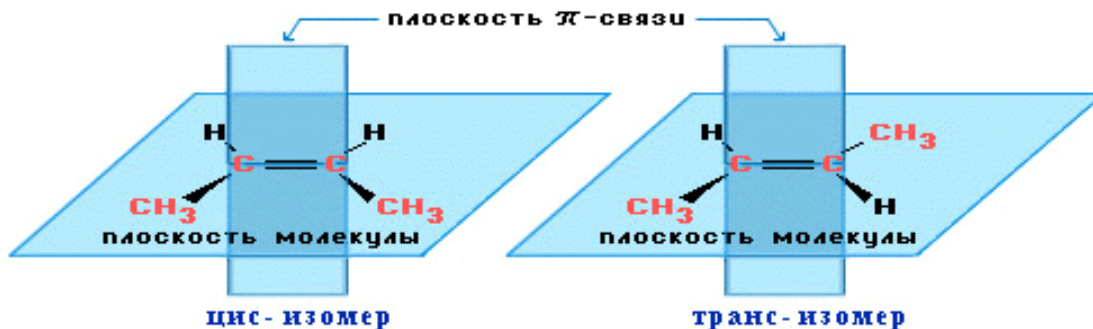


Межклассовая изомерия с циклоалканами, начиная с C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:



Пространственная изомерия алкенов. Вращение атомов вокруг двойной связи невозможно без ее разрыва. Это обусловлено особенностями строения π-связи (π-электронное облако сосредоточено над и под плоскостью молекулы). Вследствие жесткой закрепленности атомов поворотная изомерия относительно двойной связи не проявляется. Но становится возможной *цис-транс*-изомерия. Алкены, имеющие у каждого из двух атомов углерода при двойной связи различные заместители, могут существовать в виде двух пространственных изомеров, отличающихся расположением заместителей относительно плоскости π-связи.

Так, в молекуле бутена-2 CH<sub>3</sub>—CH=CH—CH<sub>3</sub> группы CH<sub>3</sub> могут находиться либо по одну сторону от двойной связи в *цис*-изомере, либо по разные стороны в *транс*-изомере. Цис-транс-изомерия не проявляется, если хотя бы один из атомов С при двойной связи имеет 2 одинаковых заместителя. Например, бутен-1 CH<sub>2</sub>=CH—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub> не имеет *цис*- и *транс*-изомеров, т.к. 1-й атом С связан с двумя одинаковыми атомами Н. Изомеры *цис*- и *транс*- отличаются не только физическими, но и химическими свойствами, т.к. сближение или удаление частей молекулы друг от друга в пространстве способствует или препятствует химическому взаимодействию.



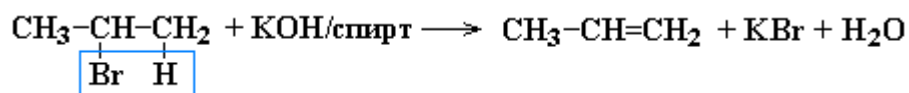
**Получение алкенов.** В природе алкены встречаются в значительно меньшей степени, чем предельные углеводороды, по-видимому, вследствие своей высокой реакционной способности. Поэтому их получают с использованием различных реакций.

Крекинг алканов:

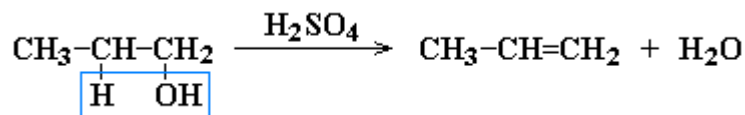


Отщепление (элиминирование) двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними π-связи.

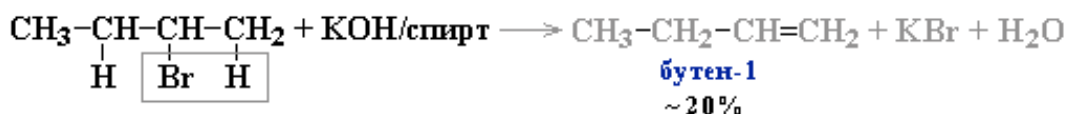
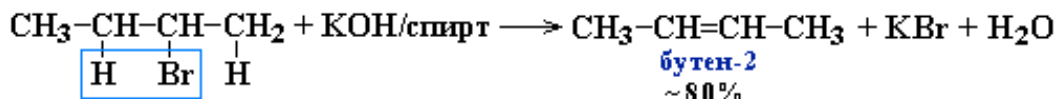
Дегидрогалогенирование галогеналканов при действии спиртового раствора щелочи



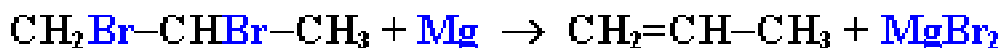
Дегидратация спиртов при повышенной температуре (выше 140° С) в присутствии водоотнимающих реагентов



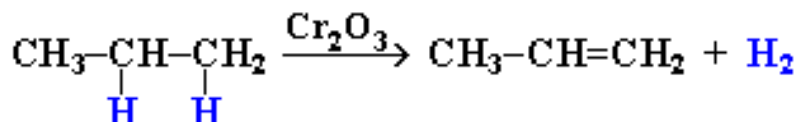
Реакции элиминирования идут в соответствии с правилом Зайцева: отщепление атома водорода в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации происходит преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода. Такие алкены обладают более низкой энергией.



Дегалогенирование дигалогеналканов, имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, при действии активных металлов:



Дегидрирование алканов при 500°С:



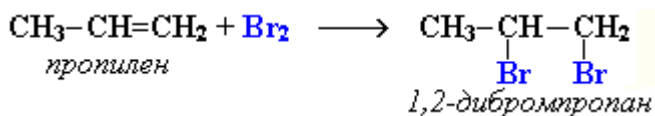
### Химические свойства алкенов

Реакции присоединения к алкенам идут по месту разрыва двойной связи. Алкены вступают в разнообразные реакции присоединения.

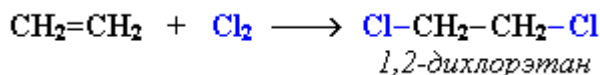
Алкен	Реагент	Продукт	Вид реакции
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}- \\   \quad   \end{array}$	+ H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{\text{Ni}} \begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Гидрирование (восстановление)
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}- \\   \quad   \end{array}$	+ Br <sub>2</sub>	$\longrightarrow \begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$	Галогенирование (бромирование)
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}- \\   \quad   \end{array}$	+ HCl	$\longrightarrow \begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	Гидрогалогенирование (гидрохлорирование)
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}- \\   \quad   \end{array}$	+ H <sub>2</sub> O	$\xrightarrow{\text{H}^+} \begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	Гидратация
$n \begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}- \\   \quad   \end{array}$	катализатор	$\longrightarrow \left( \begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array} \right)_n$	Полимеризация

Присоединение галогенов по двойной связи С=С происходит легко в обычных условиях (при комнатной температуре, без катализатора). Например, быстрое обесцвечивание красно-бурой

окраски раствора брома в воде (бромной воды) служит качественной реакцией на наличие двойной связи:

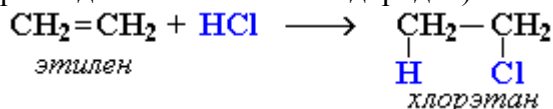


Еще легче происходит присоединение хлора:



Эти реакции протекают по механизму электрофильного присоединения с гетеролитическим разрывом связей в молекуле галогена.

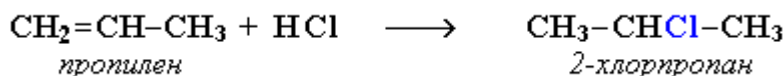
Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)



Реакция идет по механизму электрофильного присоединения с гетеролитическим разрывом связей. Электрофилом является протон  $\text{H}^+$  в составе молекулы галогеноводорода  $\text{HX}$  ( $\text{X}$  - галоген). Схема механизма реакции гидрохлорирования этилена  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$

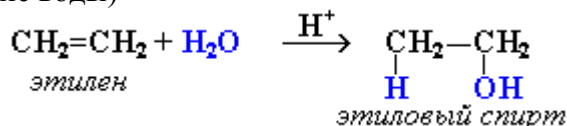
Направление реакции присоединения галогеноводородов к алкенам несимметричного строения (например, к пропилену  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ ) определяется правилом Марковникова: в реакциях присоединения полярных молекул типа  $\text{HX}$  к несимметричным алкенам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи (т.е. атому углерода, связанному с наибольшим числом атомов водорода).

Так, в реакции  $\text{HCl}$  с пропиленом из двух возможных структурных изомеров 1-хлорпропана и 2-хлорпропана, образуется последний:

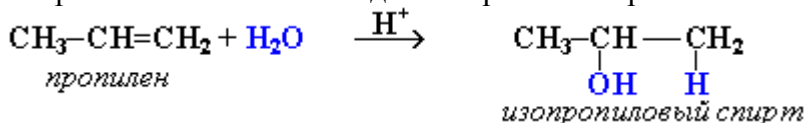


Эта закономерность была первоначально установлена эмпирически. В современной органической химии дано теоретическое обоснование правила Марковникова на основе положения о влиянии электронного строения молекул на их реакционную способность.

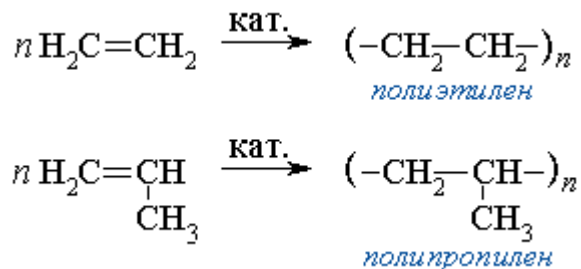
Гидратация (присоединение воды)



В реакциях несимметричных алкенов соблюдается правило Марковникова.

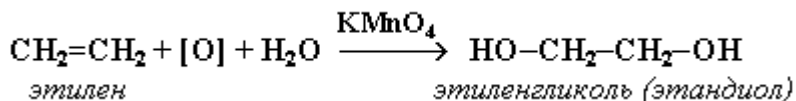


**Полимеризация алкенов.** Полимеризация – реакция образования высокомолекулярного соединения (полимера) путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного. Реакции полимеризации алкенов идут за счёт присоединения по кратным связям:

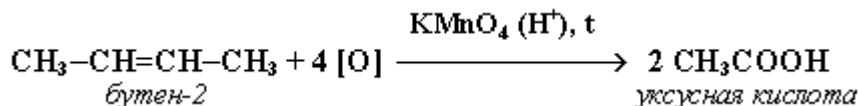


**Реакции окисления алкенов.** Строение продуктов окисления алкенов зависит от условий реакции и природы окислителя.

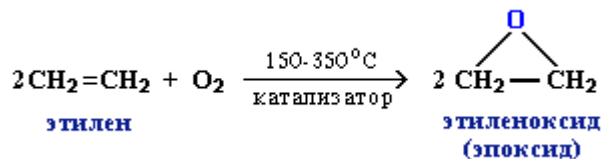
Мягкое окисление алкенов водным раствором перманганата калия приводит к образованию двухатомных спиртов (реакция Вагнера):



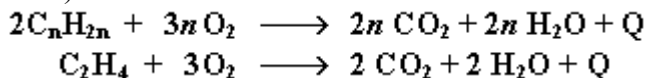
В ходе этой реакции происходит обесцвечивание фиолетовой окраски водного раствора  $\text{KMnO}_4$ . Поэтому она используется как качественная реакция на алкены. При жестком окислении алкенов кипящим раствором  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи:



Промышленное значение имеет частичное окисление алкенов с образованием циклических оксидов, которые широко используются в органическом синтезе:

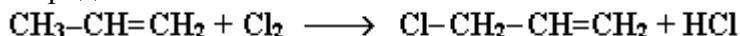


Полное окисление (горение):



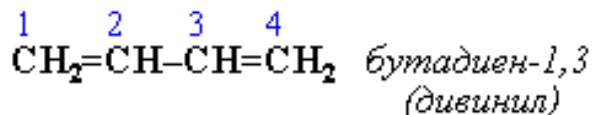
Газообразные гомологи алкенов образуют с воздухом взрывчатые смеси.

При нагревании до  $500^\circ\text{C}$  возможно радикальное замещение атома водорода при соседнем к двойной связи атоме углерода:

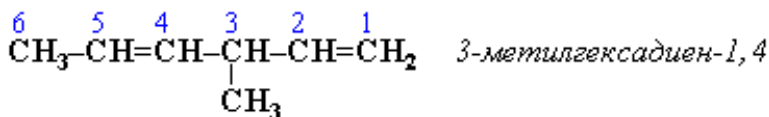


**Применение алкенов.** Алкены применяются в качестве исходных продуктов в производстве полимерных материалов (пластмасс, каучуков, пленок) и других органических веществ. Этилен (этен)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  используется для получения полиэтилена, политетрафторэтилена (тефлона), этилового спирта, уксусного альдегида, галогенопроизводных и многих других органических соединений. Применяется как средство для ускоренного созревания фруктов. Пропилен (пропен)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$  и бутилены (бутен-1 и бутен-2) используются для получения спиртов и полимеров. Изобутилен (2-метилпропен)  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  применяется в производстве синтетического каучука.

**Алкадиены**, имеют общую формулу  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . По правилам IUPAC главная цепь молекулы алкадиена должна включать обе двойные связи. Нумерация атомов углерода в цепи проводится так, чтобы двойные связи получили наименьшие номера. Названия алкадиенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода), в которых последняя буква заменяется окончанием **-диен**. Местоположение двойных связей указывается в конце названия, а заместителей – в начале названия. Например:



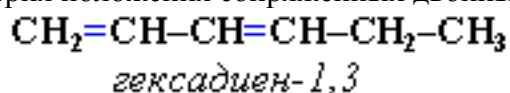
Название "дивинил" происходит от названия радикала  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  "винил".



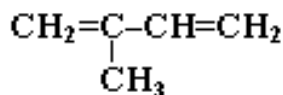
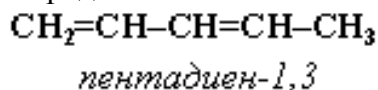


Изомерия сопряженных диенов. Структурная изомерия

Изомерия положения сопряженных двойных связей:



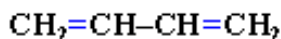
Изомерия углеродного скелета:



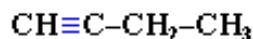
2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)

Межклассовая изомерия с алкинами и циклоалкенами.

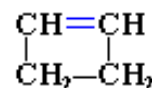
Например, формуле  $\text{C}_4\text{H}_6$  соответствуют следующие соединения:



бутадиен-1,3



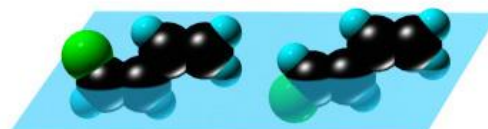
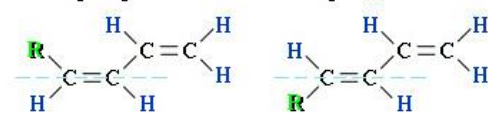
бутин-1



циклобутен

Пространственная изомерия. Диены, имеющие различные заместители при углеродных атомах у двойных связей, подобно алкенам, проявляют цис-транс-изомерию.

Пространственные изомеры диенов

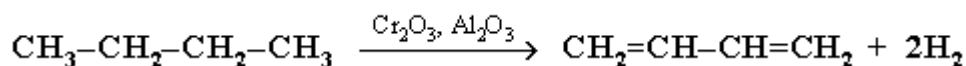


цис-изомер

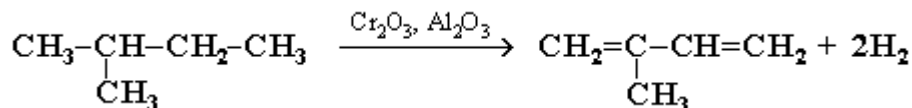
транс-изомер

Кроме того, возможен поворот по  $\sigma$ -связи, разделяющей двойные связи, приводящий к поворотным изомерам. Некоторые химические реакции сопряженных диенов идут избирательно только с определенным поворотным изомером.

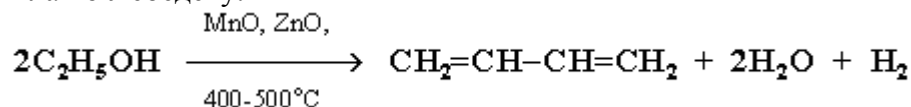
**Получение диенов.** Общие способы получения диенов аналогичны способам получения алкенов. Каталитическое двухстадийное дегидрирование алканов (через стадию образования алкенов). Этим путем получают в промышленности дивинил из бутана, содержащегося в газах нефтепереработки и в попутных газах:



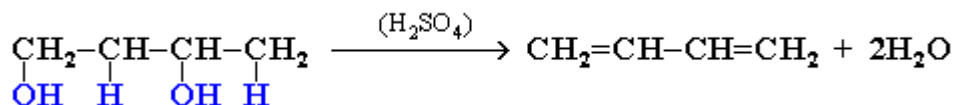
Каталитическим дегидрированием изопентана (2-метилбутана) получают изопрен:



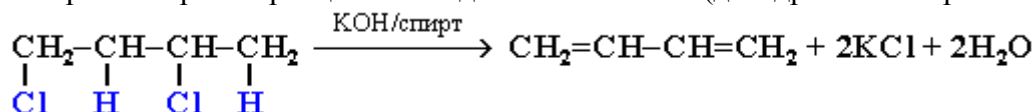
Синтез дивинила по Лебеву:



Дегидратация гликолей (двухатомных спиртов, или алкандиолов):



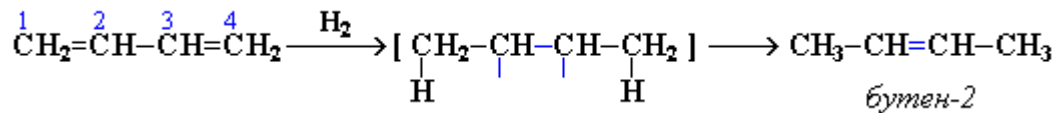
Действие спиртового раствора щелочи на дигалогеналканы (дегидрогалогенирование):



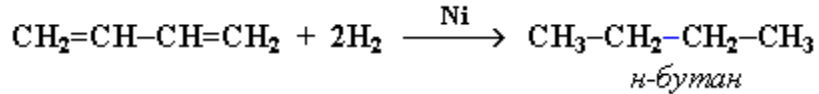
## Химические свойства диенов

### Реакции присоединения к сопряженным диенам

Гидрирование. При гидрировании бутадиена-1,3 получается бутен-2, т.е. происходит 1,4-присоединение. При этом двойные связи разрываются, к крайним атомам углерода C<sub>1</sub> и C<sub>4</sub> присоединяются атомы водорода, а свободные валентности образуют двойную связь между атомами C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>:

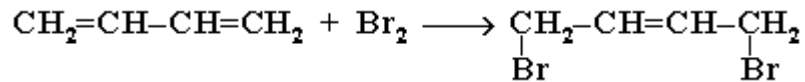


В присутствии катализатора Ni получается продукт полного гидрирования:

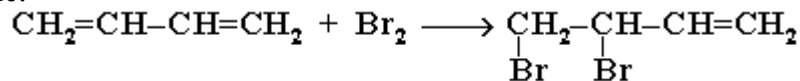


Галогенирование.

1,4-присоединение:

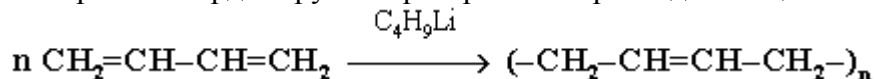


1,2-присоединение:

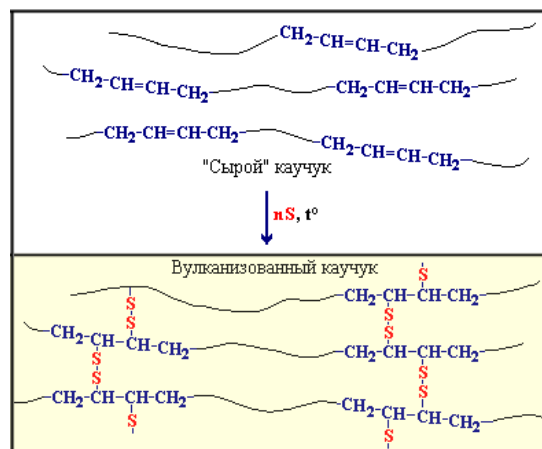


При избытке брома присоединяется еще одна его молекула по месту оставшейся двойной связи с образованием 1,2,3,4-тетрабромбутана.

Присоединение галогенов, галогеноводородов, воды и других полярных реагентов происходит как в алкенах. К реакциям присоединения относятся реакции полимеризации, характерные для диенов. Этот процесс имеет важное значение в производстве синтетических каучуков. Полимеризация 1,3-диенов может протекать либо по типу 1,4-присоединения, либо по смешанному типу 1,2- и 1,4-присоединения. Направление присоединения зависит от условий проведения реакции. Избирательное 1,4-присоединение происходит при использовании металлоорганических катализаторов (например, бутиллития C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li, который не только инициирует полимеризацию, но и определенным образом координирует в пространстве присоединяющиеся молекулы диена):



Таким способом получен стереорегулярный 1,4-дис-полиизопрен – синтетический аналог натурального каучука. Для практического использования каучуки превращают в резину. Резина – это вулканизованный каучук с наполнителем (сажа). Суть процесса вулканизации заключается в том, что нагревание смеси каучука и серы приводит к образованию трехмерной сетчатой структуры из линейных макромолекул каучука, придавая ему повышенную прочность. Атомы серы присоединяются по двойным связям макромолекул и образуют между ними сшивающие дисульфидные мостики:



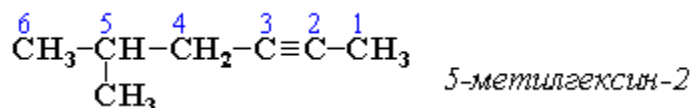
Сетчатый полимер более прочен и проявляет повышенную упругость – высокоэластичность (способность к высоким обратимым деформациям). В зависимости от количества сшивающего агента (серы) можно получать сетки с различной частотой сшивки. Предельно сшитый натуральный каучук – эбонит – не обладает эластичностью и представляет собой твердый материал.

#### 4.Алкины: способы получения и химические свойства

**Алкины** – это углеводороды, которые имеют одну тройную связь при атоме углеводорода в  $sp$ -гибридизации. Общая формула  $C_nH_{2n-2}$ . По систематической номенклатуре названия ацетиленовых углеводородов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса –ан на –ин:

2 атома С → этан → этин; 3 атома С → пропан → пропин и т.д.

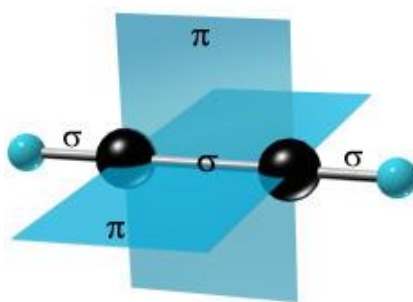
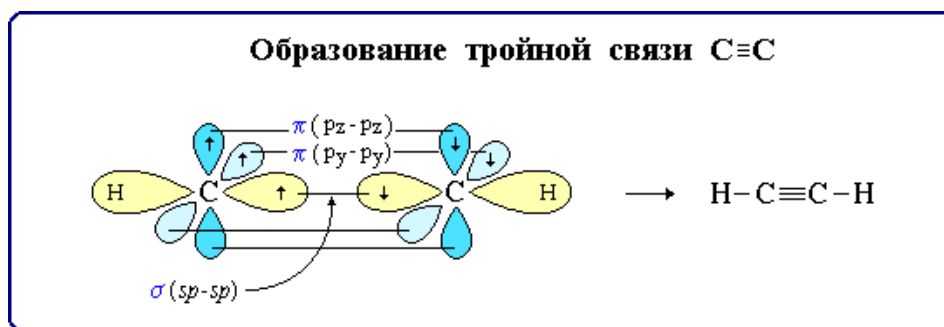
Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя тройную связь (т.е. она может быть не самой длинной). Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к тройной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение тройной связи, ставится обычно после суффикса –ин. Например:



Для простейших алкенов применяются также исторически сложившиеся названия: ацетилен (этин), алилен (пропин), кротонилен (бутин-1), валерилен (пентин-1). В номенклатуре различных классов органических соединений наиболее часто используются следующие одновалентные радикалы алкинов:



Тройная связь является комбинацией из одной  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей, образуемых двумя  $sp$ -гибризованными атомами.  $\sigma$ -Связь возникает при осевом перекрывании  $sp$ -гибридных орбиталей соседних атомов углерода; одна из  $\pi$ -связей образуется при боковом перекрывании  $p_y$ -орбиталей, другая – при боковом перекрывании  $p_z$ -орбиталей.



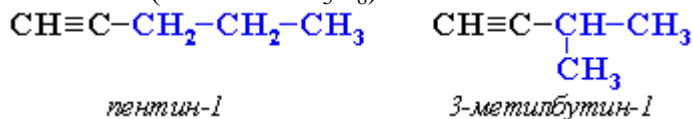
$\sigma$ -Связи, образуемые  $sp$ -гибридными орбиталями углерода, располагаются на одной прямой (под углом  $180^\circ$  друг к другу). Поэтому молекула ацетилена имеет линейное строение.

*Структурная изомерия*

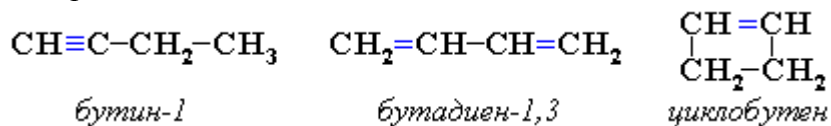
Изомерия положения тройной связи (начиная с  $C_4H_6$ ):



Изомерия углеродного скелета (начиная с C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>):

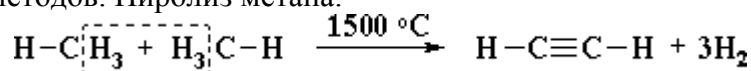


Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами, начиная с C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>:



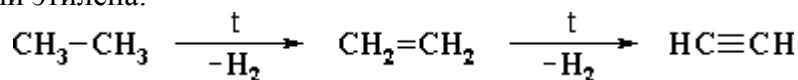
Пространственная изомерия относительно тройной связи в алкинах не проявляется, т.к. заместители могут располагаться только одним способом – вдоль линии связи.

**Получение алкинов.** Ацетилен является важнейшим исходным продуктом в производстве многих органических веществ и материалов. Его получают в больших количествах, используя ряд промышленных методов. Пиролиз метана:



Реакцию проводят электродуговым способом, пропуская метан между электродами с временем контакта 0,1-0,01 секунды. Столь малое время нагревания обусловлено тем, что ацетилен при такой температуре может разлагаться на углерод и водород.

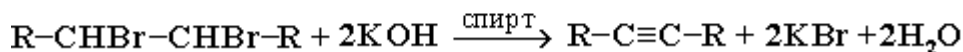
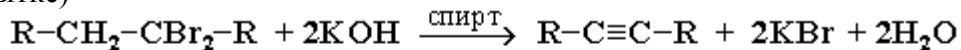
Пиролиз этана или этилена:



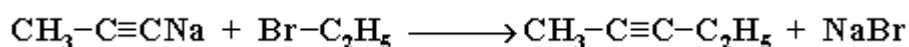
Гидролиз карбида кальция:  $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$

Для синтеза гомологов ацетилена применяют следующие методы:

1) дегидрогалогенирование дигалогеналканов спиртовым раствором щелочи (щелочь и спирт берутся в избытке)



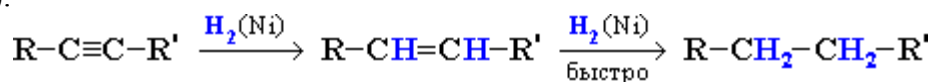
2) удлинение цепи (алкилирование ацетиленидов) при действии на ацетилениды алкилгалогенидами



### Химические свойства алкинов

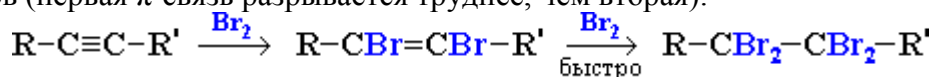
**Реакции присоединения к алкинам**

**Гидрирование.** В присутствии металлических катализаторов (Pt, Ni) алкины присоединяют водород с образованием алкенов (разрывается первая π-связь), а затем алканов (разрывается вторая π-связь):

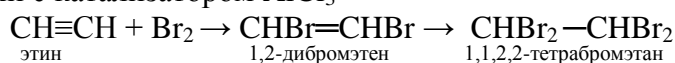


При использовании менее активного катализатора (Pd/CaCO<sub>3</sub>/Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) гидрирование останавливается на стадии образования алкенов.

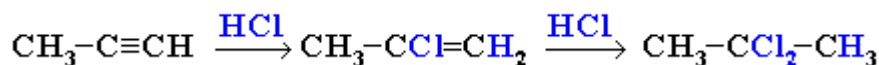
**Галогенирование.** Электрофильное присоединение галогенов к алкинам протекает медленнее, чем для алкенов (первая π-связь разрывается труднее, чем вторая):



Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция). Реакции взаимодействия с галогенами идет при н.у. или с катализатором AlCl<sub>3</sub>



Гидрогалогенирование. Продукты присоединения к несимметричным алкинам определяются правилом Марковникова:

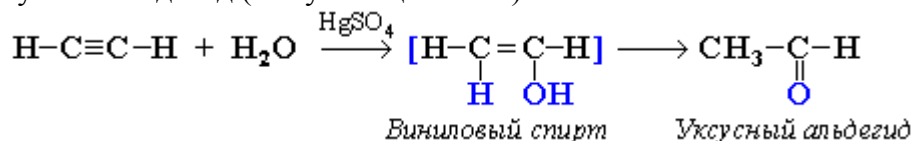


Гидрохлорирование ацетилена используется в одном из промышленных способов получения винилхлорида:

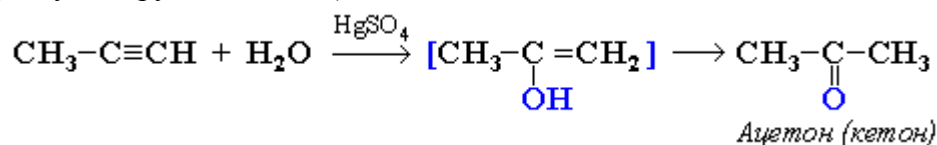


Винилхлорид является исходным веществом (мономером) в производстве поливинилхлорида (ПВХ).

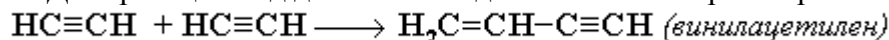
Гидратация (реакция Кучерова). Присоединение воды происходит в присутствии катализатора соли ртути (II) и идет через образование неустойчивого непредельного спирта, который изомеризуется в уксусный альдегид (в случае ацетилена):



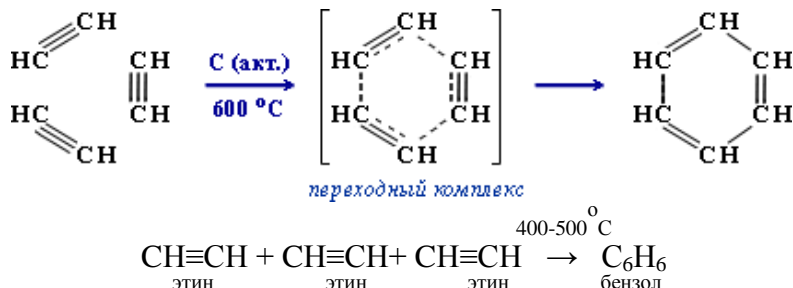
или в кетон (в случае других алкинов):



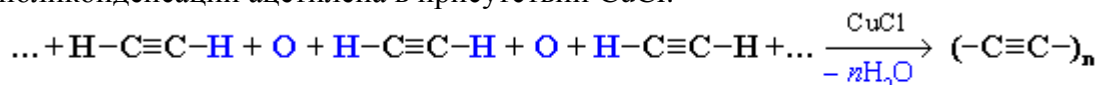
Полимеризация. Димеризация под действием водно-аммиачного раствора CuCl:



Тримеризация ацетилена над активированным углем приводит к образованию бензола (реакция Зелинского):

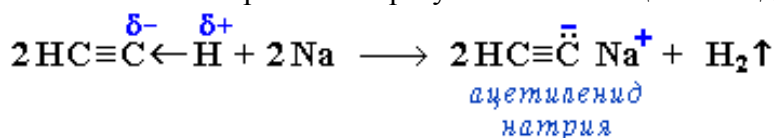


Возможно образование молекул, содержащих большее число звеньев ацетилена, как циклического, так и линейного строения (-CH=CH-CH=CH-CH=CH-). Такие полимеры обладают полупроводниковыми свойствами). Высокомолекулярное вещество – карбин (одна из аллотропных модификаций углерода) – образуется не в результате полимеризации ацетилена, а при окислительной поликонденсации ацетилена в присутствии CuCl:

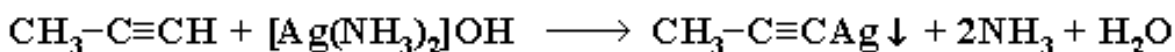
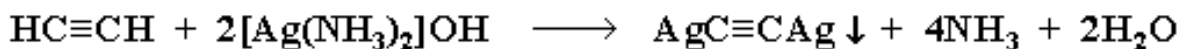


(поликонденсация относится к реакциям замещения)

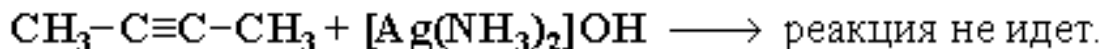
Образование солей. Ацетилен и его гомологи с концевой тройной связью R-C≡C-H (алкины-1) вследствие полярности связи C(sp)-H проявляют слабые кислотные свойства: атомы водорода могут замещаться атомами металла. При этом образуются соли – ацетилениды:



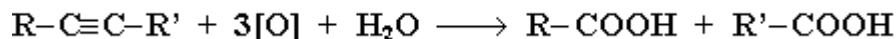
Ацетилениды щелочных и щелочноземельных металлов используются для получения гомологов ацетилена. При взаимодействии ацетилена (или R-C≡C-H) с аммиачными растворами оксида серебра или хлорида меди (I) выпадают осадки нерастворимых ацетиленидов:



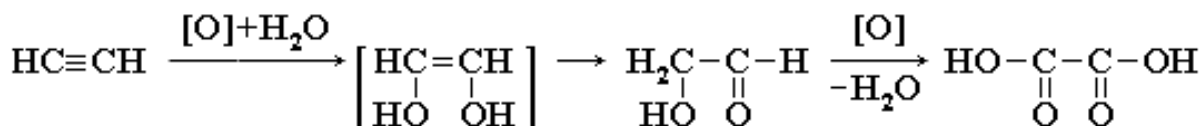
Если тройная связь находится не на конце углеродной цепи, то кислотные свойства отсутствуют (нет подвижного атома водорода) и ацетилениды не образуются:



**Окисление алкинов.** Ацетилен и его гомологи легко окисляются различными окислителями (перманганатом калия в кислой и щелочной среде, дихроматом калия в кислой среде и др.). Строение продуктов окисления зависит от природы окислителя и условий проведения реакций. При жестком окислении (нагревание, концентрированные растворы, кислая среда) происходит расщепление углеродного скелета молекулы алкина по тройной связи и образуются карбоновые кислоты:



Алкины обесцвечивают разбавленный раствор перманганата калия, что используется для доказательства их ненасыщенности. В этих условиях происходит мягкое окисление без разрыва  $\sigma$ -связи  $\text{C}-\text{C}$  (разрушаются только  $\pi$ -связи). Например, при взаимодействии ацетилена с разбавленным раствором  $\text{KMnO}_4$  при комнатной температуре возможны следующие превращения с образованием щавелевой кислоты  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ :

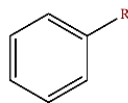
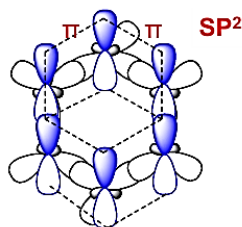


При сгорании алкинов происходит их полное окисление до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Горение ацетилена сопровождается выделением большого количества тепла ( $Q = 1300$  кДж/моль):  $2\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Температура ацетиленово-кислородного пламени достигает более  $2800-3000$  °С. На этом основано применение ацетилена для сварки и резки металла. Ацетилен образует с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси. В сжатом, и особенно в сжиженном, состоянии ацетилен способен взрываться от удара. Поэтому он хранится в стальных баллонах в виде растворов в ацетоне, которым пропитывают асбест. Наибольшее практическое значение имеют ацетилен  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  и винилацетилен  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ . Ацетилен используется для получения самых разнообразных веществ.

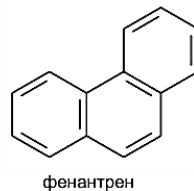
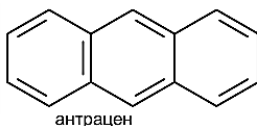
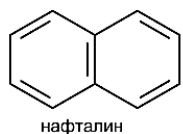
## 5. Арены: способы получения и химические свойства

Ароматическими соединениями(аренами) называются плоские сопряженные системы с числом  $\pi$ -электронов  $4n+2$ . Арены имеют общую формулу  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ , ( $n \geq 6$ ). Бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  – родоначальник ароматических углеводородов.



R
$\text{NH}_2$ – анилин
$\text{COOH}$ – бензойная к-та
$\text{OH}$ – фенол
$\text{CHO}$ – бензальдегид

### Полиядерные арены



$\pi$ -Электронное облако  
в молекуле бензола

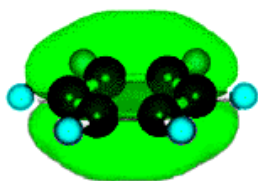
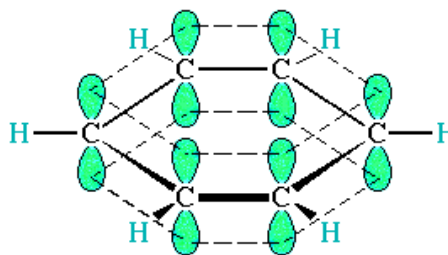
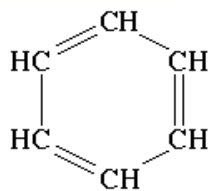


Схема делокализации  
 $\pi$ -электронов

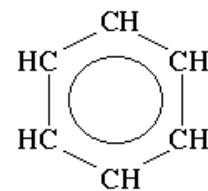


Бензол  $C_6H_6$

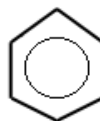
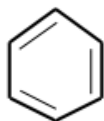


Формула Кекуле

или



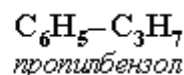
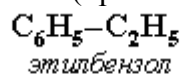
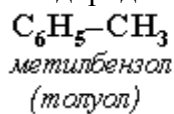
Формула  
с делокализованными  
связями



Сокращенные формулы

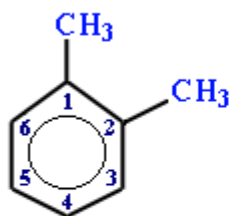
Атомы углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя  $\sigma$ -связями. Валентные углы между каждой парой  $\pi$ -связей равны  $120^\circ$ . Таким образом, скелет  $\sigma$ -связей представляет собой правильный шестиугольник, в котором все атомы углерода и все  $\sigma$ -связи C–C и C–H лежат в одной плоскости. p-Электроны всех атомов углерода взаимодействуют между собой путем бокового перекрывания соседних 2p-АО, расположенных перпендикулярно плоскости  $\sigma$ -скелета бензольного кольца. Они образуют единое циклическое  $\pi$ -электронное облако, сосредоточенное над и под плоскостью кольца.

Гомологи бензола – соединения, образованные заменой одного или нескольких атомов водорода в молекуле бензола на углеводородные радикалы (R):  $C_6H_5-R$  алкилбензол. Широко используются тривиальные названия (толуол, ксилол, кумол и т.п.). Систематические названия строят из названия углеводородного радикала (приставка) и слова бензол (корень):



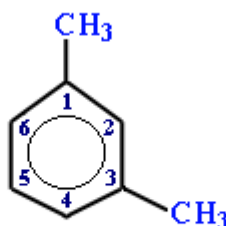
Если радикалов два или более, их положение указывается номерами атомов углерода в кольце, с которыми они связаны. Нумерацию кольца проводят так, чтобы номера радикалов были наименьшими. Например:

1,2-Диметилбензол



орто-ксилол  
(o-ксилол)

1,3-Диметилбензол



мета-ксилол  
(m-ксилол)

1,4-Диметилбензол



пара-ксилол  
(p-ксилол)

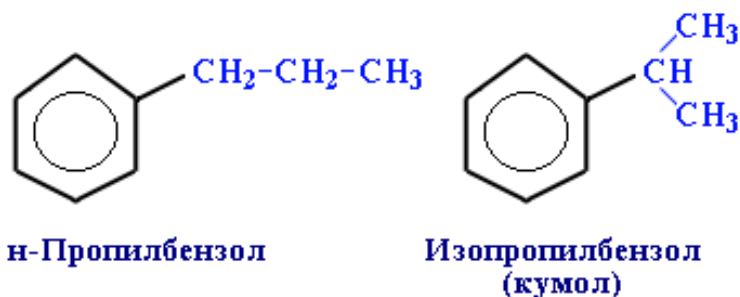
Для дизамещенных бензолов R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R используется также и другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают перед тривиальным названием соединения приставками:

орто- (о-) заместители у соседних атомов углерода кольца, т.е. 1,2-;

мета- (м-) заместители через один атом углерода (1,3-);

пара- (п-) заместители на противоположных сторонах кольца (1,4).

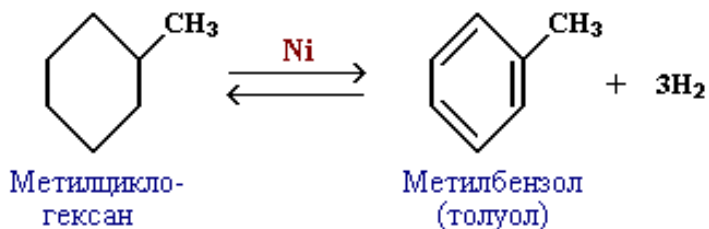
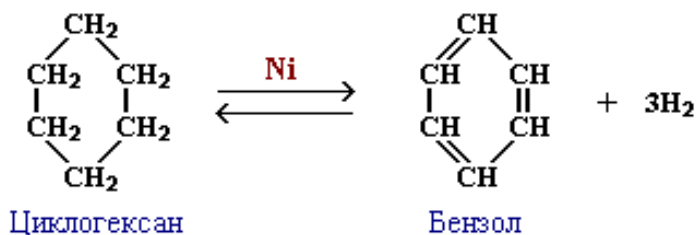
Ароматические одновалентные радикалы имеют общее название "арил". Из них наиболее распространены в номенклатуре органических соединений два: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- (фенил) и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>- (бензил).



Пространственная изомерия относительно бензольного кольца в алкилбензолах отсутствует.

**Получение ароматических углеводородов.** Основными природными источниками ароматических углеводородов являются каменный уголь и нефть. При коксовании каменного угля образуется каменноугольная смола, из которой выделяют бензол, толуол, ксилолы, нафталин и многие другие органические соединения. Ароматизация нефти и дегидроциклизация (дегидрирование и циклизация) алканов, содержащих в основной цепи не менее 6 атомов углерода, при нагревании в присутствии катализатора. Алканы с более короткой цепью (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) не способны превращаться в арены. Дегидрирование циклоалканов, содержащих в цикле 6 углеродных атомов

#### Дегидрирование циклогексана и его алкильных производных



При дегидрировании этилбензола образуется производное бензола с непредельной боковой цепью - винилбензол (стирол) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=CH<sub>2</sub> (исходное вещество для получения ценного полимера полистирола).

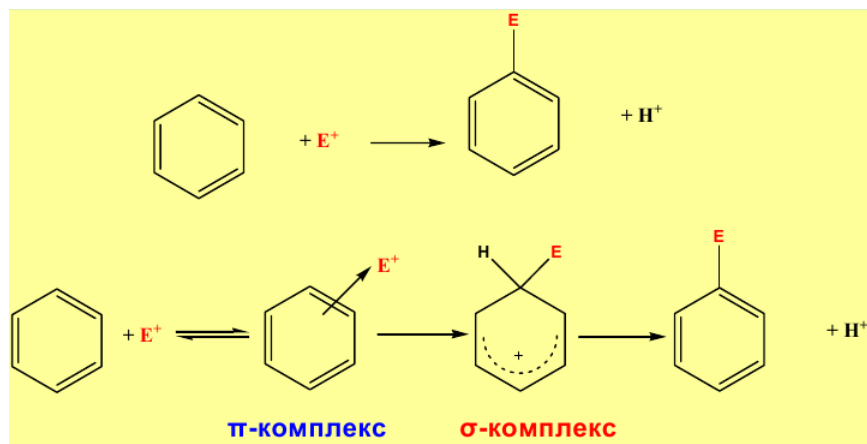
Реакции получения аренов указывают на взаимосвязь между различными группами углеводородов и на возможность их превращения друг в друга.



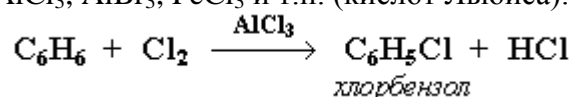
## Химические свойства аренов

### Реакции замещения в бензольном кольце

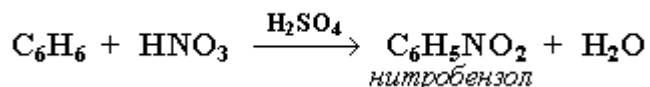
#### Электрофильное замещение



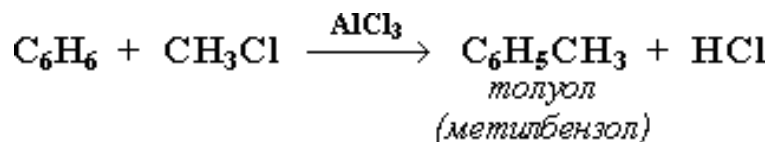
Галогенирование. Замещение атома водорода в бензольном кольце на галоген происходит в присутствии катализаторов  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  и т.п. (кислот Льюиса):



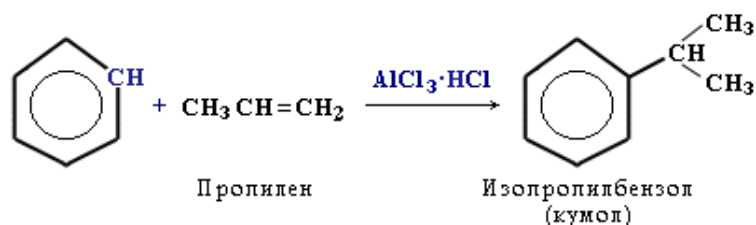
Нитрование. Бензол реагирует с нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот):



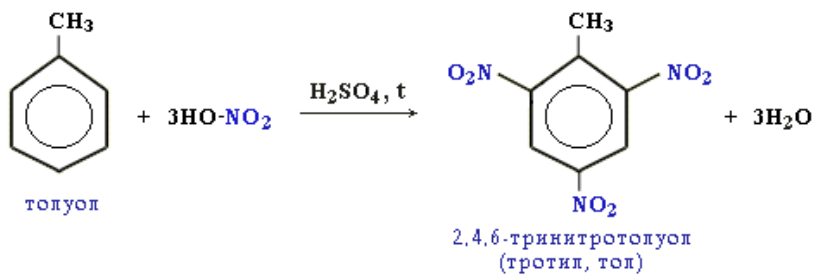
Алкилирование. Замещение атома водорода в бензольном кольце на алкильную группу (алкилирование) происходит в присутствии катализаторов  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  (кислот Льюиса).



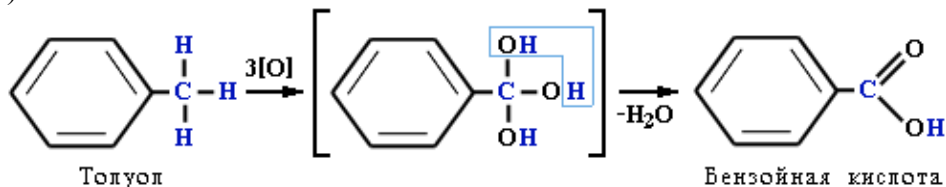
#### Алкилирование бензола алкенами



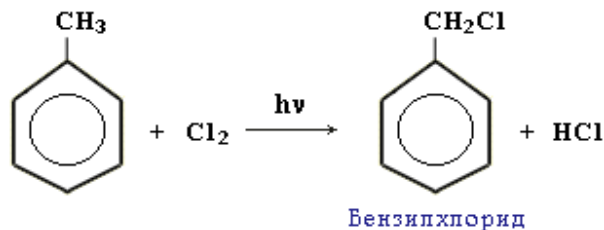
Замещение в алкилбензолах. Гомологи бензола (алкилбензолы) более активно вступают в реакции замещения по сравнению с бензолом. Например, при нитровании толуола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  может происходить замещение не одного, а трех атомов водорода с образованием 2,4,6-тринитротолуола:



Под влиянием бензольного кольца метильная группа  $\text{CH}_3$  в толуоле становится более активной в реакциях окисления и радикального замещения по сравнению с метаном  $\text{CH}_4$ . Толуол, в отличие от метана, окисляется в мягких условиях (обесцвечивает подкисленный раствор  $\text{KMnO}_4$  при нагревании):



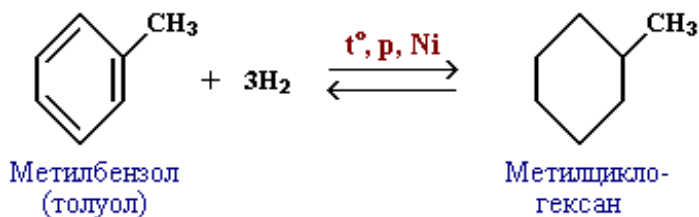
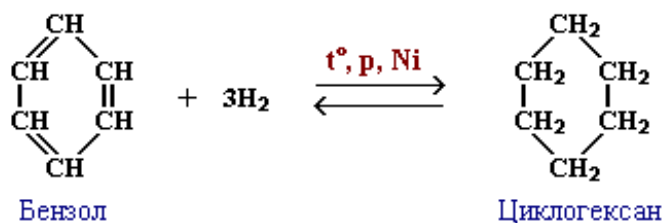
Легче, чем в алканах, протекают реакции радикального замещения в боковой цепи алкилбензолов:



*Реакции присоединения к аренам.* В реакции присоединения, приводящие к разрушению ароматической структуры бензольного кольца, арены могут вступать с большим трудом.

Гидрирование. Присоединение водорода к бензолу и его гомологам происходит при повышенной температуре и давлении в присутствии металлических катализаторов.

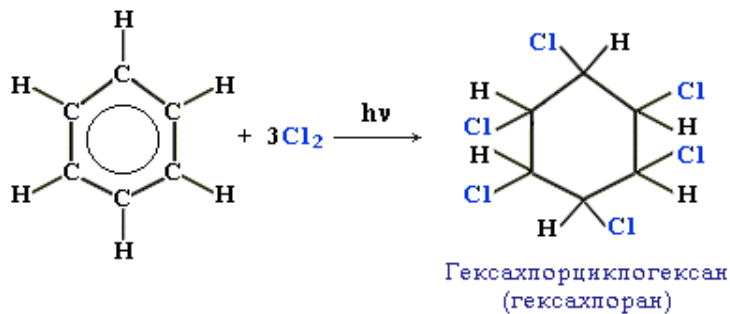
#### Гидрирование бензола и его гомологов



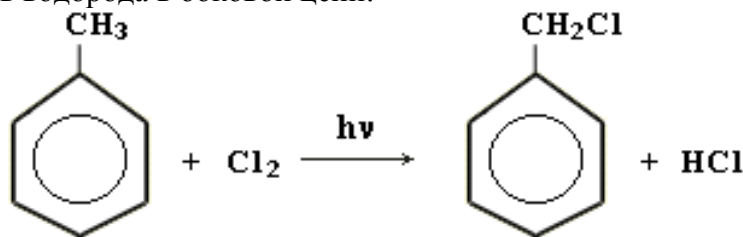
Эта реакция является обратной образованию бензола при дегидрировании циклогексана.

Радикальное хлорирование аренов. В условиях радикальных реакций (ультрафиолетовый свет, повышенная температура) возможно присоединение галогенов к ароматическим соединениям. При радикальном хлорировании бензола получен "гексахлоран" (средство борьбы с вредными насекомыми).

#### Радикальное хлорирование на свету

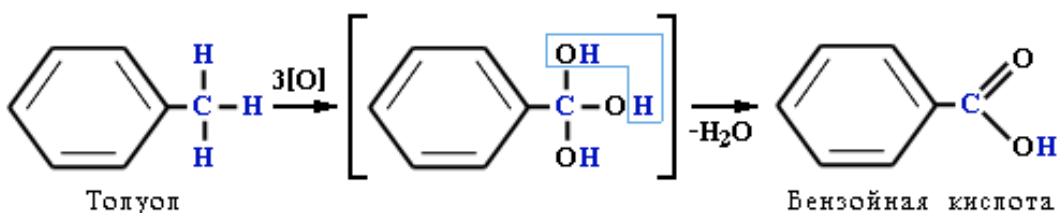


Применение гексахлорана в настоящее время запрещено из-за его токсичности для человека и животных. Заметим, что в случае гомологов бензола более легко происходит реакция радикального замещения атомов водорода в боковой цепи:



Бензилхлорид

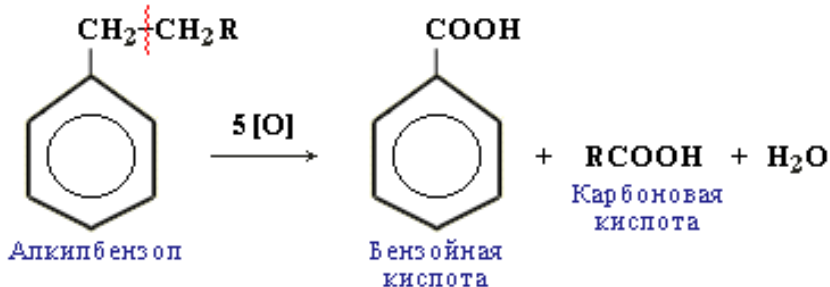
*Реакции окисления аренов.* Бензол не окисляется даже под действием сильных окислителей ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и т.п.). Поэтому он часто используется как инертный растворитель при проведении реакций окисления других органических соединений. В отличие от бензола его гомологи окисляются довольно легко. При действии раствора  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде и нагревании в гомологах бензола окислению подвергаются только боковые цепи:



Толуол обесцвечивает раствор  $\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$  при нагревании.

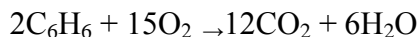
Окисление других гомологов (этилбензол, пропилбензол и т.д.) также приводит к образованию бензойной кислоты. Разрыв связи при этом происходит между двумя ближайшими к кольцу атомами углерода в боковой цепи.

#### Окисление алкилбензолов



Алкильные группы в алкилбензолах окисляются легче, чем алканы. Это объясняется влиянием бензольного кольца на атомы в боковой цепи.

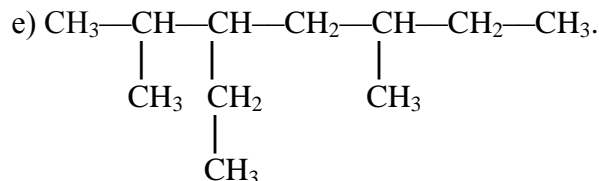
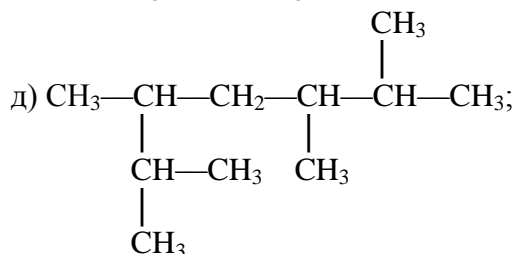
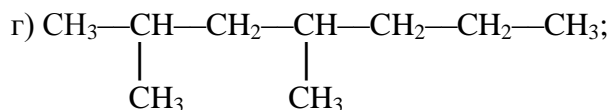
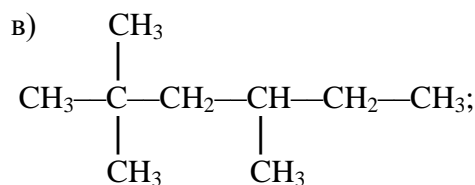
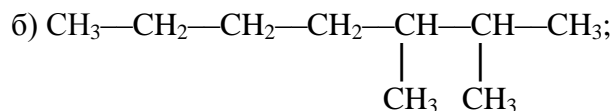
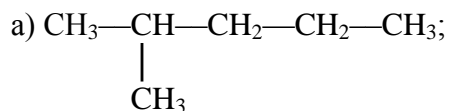
Бензол и его гомологи на воздухе горят коптящим пламенем, что обусловлено высоким содержанием углерода в их молекулах:



## ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### Типовые контрольные задания модуля "Углеводороды"

1. Образец органического вещества массой 4,3 г сожгли в кислороде. Продуктами реакции являются оксид углерода (IV) объемом 6,72 л (н. у.) и вода массой 6,3 г. Плотность паров исходного вещества по водороду равна 43. Определите формулу вещества.
2. Массовая доля углерода в веществе – 85,7%, водорода – 14,3%. Молярная масса вещества – 28. Вывести его молекулярную формулу, если известно, что данное вещество обесцвечивает бромную воду.
3. В состав органического вещества входит углерод (76,59%), водород (6,38%) и кислород (17,02%). Плотность его паров по воздуху равна 3,242. Найти молекулярную формулу данного вещества, если известно, что данное вещество взаимодействует с металлическим натрием и взаимодействует с 3 моль брома. Написать уравнения реакций.
4. Массовые доли углерода, азота и водорода в первичном амине составляют 38,7%; 45,15%; 16,15 % соответственно. Определите формулу и вычислите молярную массу аммина.
5. При полном сжигании некоторого вещества массой 2,66 г получен оксид углерода (IV) массой 1,54 г и оксид серы (IV) массой 4,48 г. Вывести формулу взятого вещества и вычислить его молярную массу.
6. Продуктами горения вещества массой 3,2 г являются азот объемом 2,24 л (н. у.) и вода массой 3,6 г. Определите формулу соединения, если плотность паров по водороду равна 16.
7. При сжигании вещества массой 2,3 г образуется углекислый газ объемом 2,24 л (н. у.). Плотность паров этого вещества по водороду равна 23. Данное вещество, взаимодействуя с натрием, выделяет водород. Напишите уравнение химической реакции.
8. При сгорании органического вещества массой 4,8 г получен оксид углерода (IV) массой 6,6 г, вода массой 5,4 г. Плотность паров вещества по водороду равна 16. Выведите формулу и укажите число атомов водорода в молекуле.
9. При сгорании органического вещества массой 1,76 г образовался углекислый газ массой 3,52 г и вода массой 1,44 г. Плотность паров данного вещества по воздуху равна 1,52. Определить молекулярную формулу данного вещества.
10. Определить состав и строение одноосновной органической кислоты, если известно, что для нейтрализации 4,8 г ее потребуется раствор гидроксида калия объемом 16,95 мл, плотностью 1,18 г/мл и массовой долей 22,4 %.
11. Напишите структурные формулы углеводородов: а) 2,5-диметил-гексан, б) 3-метил-3-этил-пентан, в) 2-метил-4-изопропилгептан, г) 2,4-диметил-4-этил-октан.
12. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава  $C_6H_{14}$ . Назовите их. Укажите изомеры, содержащие третичные атомы углерода.
13. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь: а) йодистого метила и йодистого изобутила, б) йодистого этила и йодистого изопропила, в) бромистого пропила и бромистого втор-бутила.
14. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава  $C_8H_{18}$  с шестью углеродными атомами в главной цепи. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.
15. Напишите уравнение хлорирования этана на свету. Разберите механизм.
16. Напишите уравнение реакции нитрования 2-метилгексана и сульфохлорирования н-октана.
17. Напишите уравнения реакции взаимодействия бутана и изобутана с бромом и с азотной кислотой. Укажите условия проведения этих превращений
18. Получите 2-метилпентан из 2-метилпентен-1. Напишите реакцию нитрования по Коновалову. Сколько монохлорпроизводных получите при хлорировании 2-метилпентана? Напишите их структурные формулы и назовите.
19. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие углеводороды.



20. Сформулируйте принцип названия предельных углеводородов по номенклатуре ИЮПАК. Назовите по этой номенклатуре все изомерные углеводороды состава  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ .

21. Напишите схемы получения этана, пропана, 2-метилбутана при нагревании соответствующих натриевых солей карбоновых кислот с твердой щелочью.

22. Напишите структурные формулы изомерных ациклических углеводородов состава  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ . Назовите их.

23. Напишите структурные формулы углеводородов: а) 2,2,6-три-метилоктена-4; б) 2,3-диметилпентена-1; в) 2,2,4-триметилгексена-3; г) 2-метил-гексена-3.

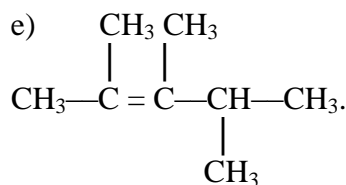
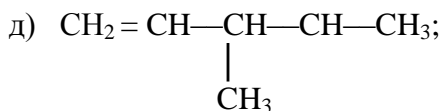
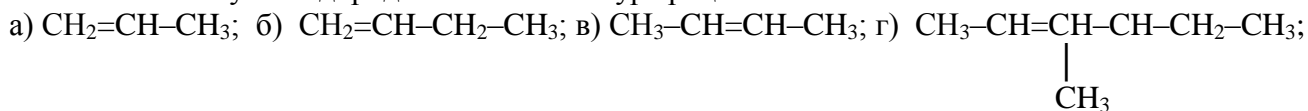
24. Напишите формулы геометрических изомеров: а) бутена-2, б) пентена-2, в) 2,5-диметилгексена-3, г) 3-метилгептена-2.

25. Получите 4-метилпентен-2 из 4-метилпентена-1 и окислите концентрированным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

26. Напишите реакции получения углеводородов этиленового ряда из 1-бромбутана, из 3-хлорпентана, из 2-иод-2-метилбутана в присутствии спиртового раствора щелочи.

27. Какие соединения образуются при взаимодействии пропена, бутена-1, гексена-2 с концентрированной серной кислотой (на холоде)? Напишите уравнение гидролиза полученных продуктов.

28. Назовите углеводороды по номенклатуре рациональной и ИЮПАК.



29. Напишите структурные формулы углеводородов гексадиена-2,4; 2,3-диметилбутадиена-1,3; 2,5-гексадиена-1,5.

30. Напишите структурные формулы изомерных диеновых углеводородов  $\text{C}_5\text{H}_8$ . Назовите их.

31. Напишите уравнения взаимодействия 2-метилпентадиена-1,3 с бромом, с бромистым водородом, с водородом.

32. Напишите уравнения реакций присоединения хлористого водорода к 2,3-диметилбутадиену-1,3 в положении 1,2 и в положении 1,4.

33. Назовите конечный продукт последовательных превращений 2,3-диметилбутадиена-1,3: а) реакция присоединения  $\text{HBr}$ ; б) взаимодействие с металлическим натрием; в) взаимодействие с двумя молекулами брома.

34. Назовите углеводороды:

а)  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ; б)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ; в)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ;

г)  $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ; д)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ .

35. Напишите схему строения полибутадиена, получающегося при полимеризации бутадиена-1,3.

36. Напишите формулы следующих углеводородов: а) пропадиен; б) бутадиен-1,3; в) 2-метилбутадиен-1,3; г) гексадиен-1,5; д) 2,3-диметилбутадиен-1,3. Какие из этих соединений относятся к диенам с кумулированными, какие с сопряженными и изолированными двойными связями?

37. Напишите изомеры диенового углеводорода  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ . Назовите их. Укажите разновидности изомерии и тип связей.

38. Назовите углеводороды по номенклатуре ИЮПАК:

а)  $\text{HC}\equiv\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}_3$ ;

б)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ;

в)  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ .

39. Напишите структурные формулы пропина; 5-метилгексина-1; 2,5-диметилгексина-3; 3,6-диэтилоктина-4.

40. Составить структурные формулы изомеров ацетиленовых углеводородов молекулярной формулы  $\text{C}_5\text{H}_8$ . Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

41. Какой углеводород получится, если на 3,3-диметилбутен-1 подействовать бромом, а затем избытком спиртового раствора щелочи?

42. Какими реакциями можно отличить пентин-1 от пентина-2?

43. Напишите реакции взаимодействия пропина: а) с водородом, б) с бромом, в) с бромистым водородом.

44. Напишите схему получения ацетилена из соответствующего дигалогенпроизводного. Укажите реагент, в присутствии которого осуществляется реакция.

45. Какие соединения образуются при действии спиртового раствора щелочи на 1,2-дибромбутан; на 1,1-дибромбутан? Напишите схемы реакций.

46. Напишите структурные формулы углеводородов бензольного ряда состава  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ . Назовите по правилам ИЮПАК.

47. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) о-ксилол, б) кумол, в) стирол, г) п-метилстирол, д) 2-этил-4-пропилтолуол.

48. Напишите структурные формулы следующих радикалов: фенила, бензила, о-толила.

49. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь галогенпроизводных: а) бромбензола и бромистого изопропила, б) хлористого бензола и хлористого этила, в) о-бромтолуола и бромистого этила?

50. Получите реакцией Вюрца-Фиттига следующие углеводороды: п-этилтолуол; изобутилбензол; 1,3-диэтилбензол; кумол.

51. Какие углеводороды получатся при взаимодействии следующих веществ по реакции Фриделя-Крафта-Густавсона: а) бензола с бромистым этилом, б) толуола с бромистым изопропилом, в) м-ксилола с бромистым этилом.

52. Укажите промышленные способы получения бензола и толуола.

53. Напишите схему хлорирования о-нитротолуола (на холоду, в присутствии катализатора).

54. Напишите схему гидрирования бензола. В каких условиях происходит присоединение?

55. Напишите схему взаимодействия бензола с хлором (на холоду, в присутствии  $AlCl_3$ ) и объясните механизм реакции.
56. Напишите схему присоединения хлора к бензолу. В каких условиях протекает реакция? Назовите продукт реакции.
57. Какие вещества образуются при действии хромовой смеси на следующие соединения: а) этилбензол, б) изопропилбензол, в) вторбутилбензол, г) о-ксилол?
58. Какое строение может иметь углеводород состава  $C_{10}H_{14}$ , если при его окислении в жестких условиях образуется терефталевая кислота, а в более мягких условиях – п-толуиловая кислота?
59. Напишите схему исчерпывающего нитрования толуола. Назовите продукт реакции.
60. Напишите изомеры ароматического углеводорода  $C_9H_{12}$ . Назовите их и укажите разновидность изомерии.
61. Напишите структурные формулы углеводородов состава  $C_9H_{10}$  и  $C_8H_{10}$ , которые при окислении образуют бензойную кислоту.
62. Напишите структурную формулу углеводорода  $C_9H_{10}$ , обесцвечивающего бромную воду, при окислении хромовой смесью образующего бензойную кислоту, а при окислении по Вагнеру 3-фенил-пропандиол-1,2.
63. Напишите уравнения реакций нитрования бензола, толуола, хлорбензола и нитробензола. Сравните реакционную способность этих соединений.
64. Напишите уравнения реакций взаимодействия стирола (фенил-этилена): а) с хлористым водородом; б) с хлором; в) исчерпывающего гидрирования; г) полимеризации.
65. Напишите уравнения реакций бромирования (в ядре) следующих ароматических соединений: бензола, толуола, м-ксилола, м-динитробензола, п-нитротолуола. Назовите полученные вещества.
66. Назовите следующие галогенпроизводные:  $CH_2Br-CH_2-CH_2Br$ ,  $CH_3-CH_2$ ,  $CHCl_2-CHCl_2$ ,  $CF_3-CF_3$ ,  $CBr_2=CBr_2$ ,  $CH_2Br-CH=CH-CH_2Br$ ,  $C_6H_5-CH_2I$ ,  $C_6H_5-Cl$ .
67. Напишите продукты реакции бромирования о- и п-дихлорбензола.
68. Превратите 1,3-дибромпропан в циклопропан.
69. Напишите продукты реакции нитрования хлорбензола и хлористого бензила.
70. Напишите изомеры состава  $C_4H_7Cl$ . Какой изомер более реакционен в реакции замещения?

**Напишите схемы следующих превращений:**

- а) бензол  $\rightarrow$  толуол  $\rightarrow$  2,4,6-тринитротолуол;
- б) бензол  $\rightarrow$  хлорбензол  $\rightarrow$  фенол;
- в) бензол  $\rightarrow$  этилбензол  $\rightarrow$  стирол.
- г)  $CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_6H_5Br$ .
- д)  $CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_6H_5Br \rightarrow C_6H_5CH_3 \rightarrow 2,4,6$ -тринитротолуол;
- е)  $C_3H_8 \rightarrow C_6H_{14} \rightarrow C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_6H_5NO_2$ .
- ё)  $CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_2H_3Cl \rightarrow (-CH_2-CHCl-)_n$ .
- ж)  $CH_3-CH_2-CHBr_2 \xrightarrow{Zn} A \xrightarrow{+HBr} B \xrightarrow{+Na} B$
- з)  $CH_3-CHBr-CH_2Br \xrightarrow{Zn} A \xrightarrow{+HCl} B \xrightarrow{+Na} B$ .
- и)  $C \rightarrow CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow CH_3C \begin{array}{l} \parallel O \\ \diagdown \\ H \end{array} \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2$ .
- к)  $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_5Cl \rightarrow C_4H_{10} \rightarrow C_4H_6$
- л) гексан  $\rightarrow$  циклогексан  $\rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  хлорбензол  $\rightarrow$  этилбензол
- м) этин  $\rightarrow$  этен  $\rightarrow$  этилхлорид  $\rightarrow$  бутан  $\rightarrow$  изобутан.
- н) натрий ацетат  $\rightarrow$  метан  $\rightarrow$  хлорметан  $\rightarrow$  этан  $\rightarrow$  этен  $\rightarrow$  этин  $\rightarrow$  бензол.
- о) углерод  $\rightarrow$  метан  $\rightarrow$  бромметан  $\rightarrow$  этан  $\rightarrow$  бутан  $\rightarrow$  2-метилпропан.
- п) гексан  $\rightarrow$  циклогексан  $\rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  бромбензол  $\rightarrow$  метилбензол  $\rightarrow$  1-метил-2,4,6-тринитробензол.
- р) пропан  $\rightarrow$  гексан  $\rightarrow$  циклогексан  $\rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  бромбензол  $\rightarrow$  толуол.

## Лабораторная работа “Получение и свойства углеводов”

### Предельные углеводороды

**Алканы** – это предельные углеводороды, в молекулах которых все ковалентные одинарные  $\sigma$ -связи и атом углерода находится в  $sp^3$ -гибридизации. Алканы образуют гомологический ряд общей формулой  $C_nH_{2n+2}$ . Начиная с  $C_4$  наблюдается явление изомерии. Получают насыщенные углеводороды из галогенпроизводных, непредельных углеводородов, из карбоновых кислот и их солей, гидрогенизацией угля и оксидов углерода. В химическом отношении предельные углеводороды отличаются сравнительно малой химической активностью.

**Реактивы и материалы:** безводный ацетат натрия, бромная вода, пентан, гексан, натронная известь, раствор перманганата калия, лакмус.

**Опыт 1. Получение метана и изучение его свойств.** В сухую пробирку с газоотводной трубкой насыпают на  $\frac{1}{3}$ , ее объема смесь, состоящую из одной части безводного ацетата натрия и двух частей предварительно прокаленной натронной извести (смесь гидроксида натрия и гидроксида кальция). Пробирку укрепляют в штативе с небольшим наклоном в сторону пробки и нагревают на пламени горелки. Сначала прогревают всю пробирку, а затем сильно нагревают смесь. Выделяющийся газ пропускают в отдельные пробирки с бромной водой и 0,5%-м раствором перманганата калия (рис.2.1),

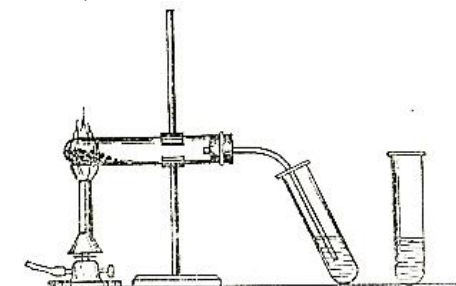


Рис. 1. Прибор для получения метана

Окраска этих растворов не изменяется, что указывает на неспособность метана к окислению и присоединению брома при обычных условиях. Не прекращая нагревания, собирают выделяющийся газ. Для этого пробирку наполняют водой и опрокидывают в чашку с водой. Подводят конец газоотводной трубки под пробирку и наполняют ее метаном. Не вынимая пробирки из воды, закрывают ее стеклянной пластинкой и затем подносят к пламени горелки. Зажженный газ горит голубоватым пламенем.

Разложение ацетата натрия идет по уравнению:  $CH_3COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$

Уравнение реакции горения метана:  $CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$

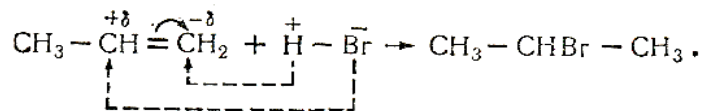
**Опыт 2. Взаимодействие жидких алканов с бромной водой и раствором перманганата калия.** В две пробирки наливают по 2-3 мл бромной воды и 2-3 мл 0,5%-го раствора перманганата калия. В каждую прибавляют по 2 мл пентана или гексана и энергично взбалтывают. Реакция взаимодействия не происходит. Окраска бромной воды и раствора перманганата калия не изменяется.

**Алкены** (этиленовые углеводороды, олефины) характеризуются наличием одной двойной связи между атомами углерода в  $sp^2$ -гибридизации, которая представляет собой сочетание  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, и образуют гомологический ряд под общей формулой  $C_nH_{2n}$ . Изомерия олефинов обусловлена строением углеродного скелета (структурная изомерия), местоположением двойной связи (изомерия положения) и пространственным расположением углеродных атомов относительно двойной связи (геометрическая, т. е. цис-транс-изомерии). По номенклатуре IUPAC окончание *-ан* для предельных углеводородов заменяют в названиях олефинах на *-ен* и указывают цифрой местонахождение двойной связи.

В природе этиленовые углеводороды встречаются довольно редко. Их получают обычно при крекинге и пиролизе углеводородов нефти, из галогензамещенных, одноатомных спиртов и при неполном гидрировании ацетиленовых углеводородов. Олефины отличаются высокой реакци-



онной способностью из-за наличия в молекуле кратной связи, обуславливающей реакции-присоединения, окисления и полимеризации. Реакции присоединения к олефинам подчиняются правилу В. В. Марковникова, согласно которому водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода. По современным представлениям, порядок присоединения объясняется поляризацией двойной связи, ионным механизмом процесса и реакциями электрофильного присоединения:



Большая реакционная способность олефинов определяет их широкое использование для различных промышленных синтезов. Важным свойством ненасыщенных углеводородов является способность к полимеризации.

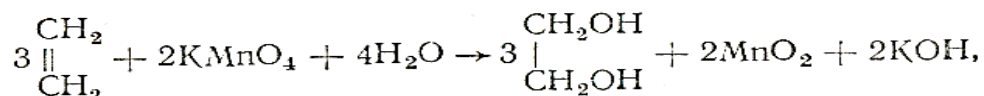
**Алкадиены** (диолефины, диеновые или диэтиленовые углеводороды) характеризуются наличием двух двойных связей и отвечают общей формуле  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

**Реактивы и материалы:** этиловый спирт, амилен, бензин, керосин, серная кислота, бромная вода, перманганат калия, каучук или резина, песок или пемза.

**Опыт 3. Получение этилена и изучение его свойств.** Получение этилена. В пробирку с газоотводной трубкой наливают 5-6 мл заранее приготовленной смеси, состоящей из одной части этилового спирта и трех частей концентрированной серной кислоты, и бросают маленький кусочек пемзы для равномерного кипения смеси. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и смесь осторожно нагревают. Реакция протекает в две стадии. На первой стадии образуется этилсерная кислота:  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOSO}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ . На второй стадии при нагревании до  $170^\circ\text{C}$  этилсерная кислота разлагается с выделением этилена:  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Обесцвечивание бромной воды. Реакционную смесь продолжают нагревать, следя за тем, чтобы жидкость не выбросило из пробирки, и выделяющийся этилен пропускают через бромную воду. Бромная вода обесцвечивается вследствие присоединения брома по месту разрыва двойной связи с образованием симметричного дибромэтана:

Окисление этилена в нейтральном растворе. Продолжая нагревание смеси, выделяющийся этилен пропускают через 0,5%-й раствор перманганата калия. Фиолетовая окраска раствора перманганата калия исчезает и образуется бурый осадок оксида марганца (IV), что указывает на происходящее окисление этилена:



Горение этилена. Этилен собирают в пробирку под водой. Собранный газ зажигают. Этилен горит ярким пламенем с образованием углекислого газа и воды:  $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Если внести в пламя этилена крышку от тигля, то на ней образуется пятно сажи, что указывает на неполное сгорание содержащегося в этилене углерода. Этилен можно также поджечь у конца газоотводной трубки.

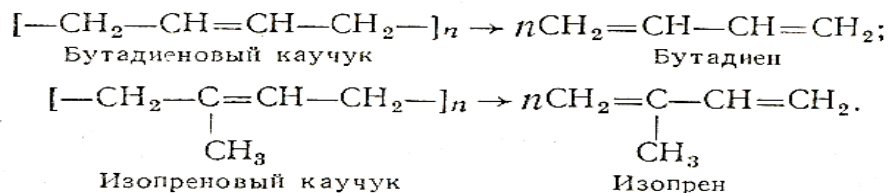
**Опыт 4. Взаимодействие жидких олефинов с бромной водой и раствором перманганата калия.** В одну пробирку наливают 2-3 мл бромной воды, во вторую столько же нейтрального раствора перманганата калия и в третью – столько же 0,5% -го раствора перманганата калия, подкисленного серной кислотой. В каждую пробирку прибавляют по 2 мл амилена и энергично взбалтывают. При этом бромная вода довольно быстро обесцвечивается вследствие присоединения брома к амилену:  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$ .

Окраска перманганата калия также изменяется. Происходит реакция окисления амилена в соответствующий гликоль. В нейтральной среде перманганат калия переходит в оксид марганца (IV):



**Опыт 5. Демполимеризация каучука и взаимодействие продуктов демполимеризации с бромной водой и раствором перманганата калия.** В пробирку с газоотводной трубкой поме-

щают 2-3 г каучука (при отсутствии каучука можно воспользоваться обычной резиновой трубкой), зажимают пробирку немного наклонно в лапке штативами, постепенно нагревают. Наблюдают разложение каучука с выделением газообразных продуктов. Процесс деполимеризации каучука можно схематически представить так:



Выделяющиеся газообразные продукты деполимеризации пропускают в одну пробирку с бромной водой, а в другую – со щелочным раствором перманганата калия. Бромная вода обесцвечивается в результате присоединения брома по месту двойных связей. Окраска раствора перманганата калия исчезает и образуется бурый осадок оксида марганца (IV). Происходит реакция окисления продуктов деполимеризации каучука.

**Алкины** (ацетиленовые углеводороды) относятся к ненасыщенным соединениям, имеют общую формулу  $C_nH_{2n-2}$  и характеризуются наличием одной тройной связи между атомами углерода. Тройная связь представляет собою сочетание одной  $\sigma$ -связи и двух  $\pi$ -связей, углерод при этом находится в  $sp$ -гибридизации. Алкины изомерны алкадиенам. Изомерия ацетиленовых углеводородов обусловлена строением углеродного скелета и местоположением тройной связи. Получают ацетилен из карбида кальция, а замещенные – реакцией алкилирования ацетилена или из соответствующих галогензамещенных. Алкины отличаются высокой реакционной способностью, вступают в реакции восстановления, присоединения, окисления, конденсации, полимеризации и замещения.

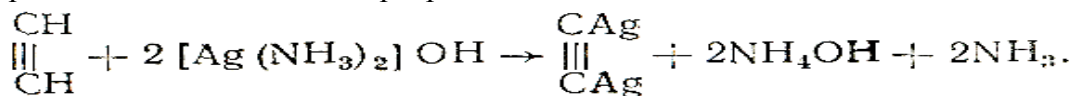
**Реактивы и материалы:** карбид кальция, бромная вода, 0,5%-й раствор перманганата калия, нитрат серебра, аммиак, вата.

**Опыт 6. Получение ацетилена из карбида кальция.** В колбу Вюрца помещают несколько кусочков карбида кальция и закрывают её пробкой с капельной воронкой, наполненной водой. Отводную трубку колбы соединяют с изогнутой газоотводной трубкой; из капельной воронки по каплям приливают воду. С выделяющимся ацетиленом прodelьвают характерные реакции.  $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$  Если закрыть зажим, то реакция в пробирке прекращается.

**Опыт 7. Присоединение брома к ацетилену.** В пробирку наливают 5 мл бромной воды и пропускают ацетилен. Бромная вода обесцвечивается – происходит присоединение брома к ацетилену с образованием тетрабромэтана. Реакция присоединения брома протекает в две стадии. Сначала образуется дибромэтилен, который затем, реагируя со второй молекулой брома, образует тетрабромэтан: В суммарном виде:  $C_2H_2 + 2Br_2 \rightarrow C_2H_2Br_4$

**Опыт 8. Окисление ацетилена.** В пробирку наливают 3-4 мл разбавленного раствора перманганата калия, подщелоченного содой, и пропускают в неё ацетилен. При этом изменяется окраска раствора и образуется бурый осадок оксида марганца (IV), что указывает на окисление ацетилена. Реакция окисления ацетилена перманганатом калия протекает довольно сложно. В качестве продуктов окисления образуется щавелевая кислота, муравьиная кислота и в конечном итоге  $CO_2$  и вода.

**Опыт 9. Образование ацетиленида серебра.** В пробирку наливают 3-4 мл аммиачного раствора гидроксида серебра, приготовленного из нитрата серебра и аммиака:  $AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O \rightarrow [Ag(NH_3)_2]OH + NH_4NO_3$ . Через полученный раствор пропускают ацетилен. При этом образуется серый осадок ацетиленида серебра:



**Опыт 10. Горение ацетилена.** Ацетилен собирают в цилиндр, наполненный водой, методом вытеснения. Собранный ацетилен поджигают. Ацетилен сгорает коптящим пламенем. Его можно также поджечь у отверстия газоотводной трубки.

## Лабораторная работа “Получение и свойства углеводов”

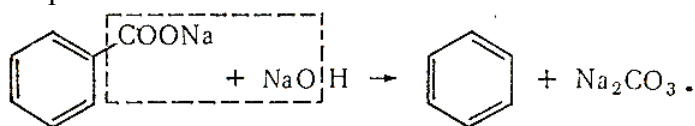
### Ароматические углеводороды (арены)

**Ароматические углеводороды** относятся к карбоциклическим соединениям, в молекулах которых содержится особая циклическая группировка из шести углеродных атомов, называемая бензольным ядром, или бензольным кольцом. Родоначальником ароматических соединений является ненасыщенный углеводород – бензол  $C_6H_6$ . Однако непредельный характер бензола не проявляется в типических реакциях при обычных условиях. Он не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия, но легко вступает в реакции электрофильного замещения: нитрования, сульфирования, галогенирования. Отличительные особенности ароматических веществ, обусловленные наличием в них бензольного ядра, называют ароматическими свойствами. Современные исследования указывают на равнозначность всех связей между углеродными атомами бензольного кольца. В бензольном кольце нет ни простых, ни двойных связей – все связи равноценны. Это и определяет ароматический характер бензольного ядра.

В реакциях электрофильного замещения следует учитывать правила замещения в бензольном ядре. Каждый заместитель в бензольном кольце обладает определенным направляющим или ориентирующим действием. Заместители первого рода направляют любой другой заместитель преимущественно в орто- и параположения. Заместители второго направляют любой другой заместитель в метаположение. Современная электронная теория связывает правила замещения (ориентации) с распределением в бензольном ядре электронной плотности. В симметричной молекуле бензола электронная плотность распределена совершенно равномерно между всеми атомами углерода бензольного ядра. Введение заместителей в бензольное кольцо нарушает эту равномерность. Влияние заместителей передается за счет индукционного эффекта, а также эффекта сопряжения.

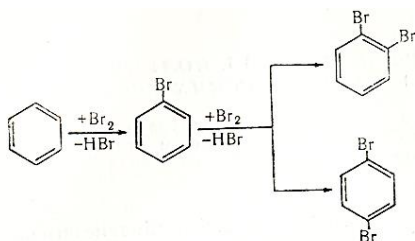
**Реактивы и материалы:** бензол, толуол, ксилол, бензоат натрия, раствор брома в четыреххлористом углероде, нафталин, концентрированные азотная и серная кислоты, бромная вода, раствор перманганата калия.

**Опыт 1. Получение бензола из бензоата натрия.** В фарфоровой ступке тщательно растирают 2-3 г бензоат натрия с 4-6 г предварительно прокаленной натронной извести. Приготовленную смесь помещают в пробирку, снабженную пробкой с изогнутой газоотводной трубкой. Пробирку укрепляют в штативе почти горизонтально с небольшим наклоном в сторону пробки и осторожно нагревают. Конец газоотводной трубки опускают в приемник- пробирку, погруженную в стакан с холодной водой. Образующийся бензол, который легко узнать по характерному запаху, собирается в приемнике:

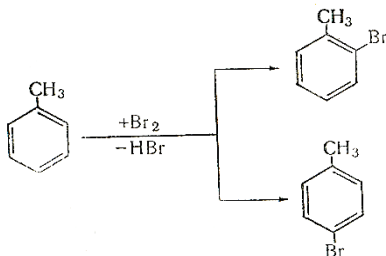


Если полученный продукт вылить в фарфоровую чашку и поджечь, то бензол в атмосфере воздуха горит коптящим пламенем. При достаточном доступе кислорода происходит полное сгорание с образованием углекислого газа и воды.

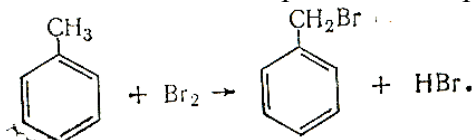
**Опыт 2. Взаимодействие бензола с бромом.** В пробирке встряхивают 2 мл бензола с 1-2 мл бромной воды. Окраска брома не исчезает, так как бром с бензолом при обычных условиях не взаимодействует, хотя бензол при этом окрашивается в желто-бурый цвет благодаря растворению брома. Присутствие катализаторов способствует реакции замещения атомов водорода в ядре бензола. В пробирку к 1-2 мл бензола прибавляют 1-2 мл раствора брома в четыреххлористом углероде и добавляют 0,5 г железных опилок в качестве катализатора. Смесь нагревают на водяной бане и наблюдают за выделением бромоводорода, что указывает на происходящее бромирование бензола. Бромоводород можно обнаружить по изменению цвета влажной синей лакмусовой бумажки, поднесенной к отверстию пробирки, а также по образованию тумана с парами воды и воздуха. Бромирование бензола приводит к образованию бромбензола. При дальнейшем галогенировании образуется смесь, состоящая из о-дибромбензола и п-дибромбензола.



**Опыт 3. Взаимодействие гомологов бензола с бромом.** Гомологи бензола галогенируются значительно легче, чем бензол, причем в зависимости от условий галоген замещает атомы водорода у бензольного ядра или в боковой цепи. К 1-2 мл толуола прибавляют 2-3 мл раствора брома в четыреххлористом углероде, вносят 0,1-0,2 г железных опилок и смесь нагревают. Постепенно наблюдается исчезновение окраски брома и энергичное выделение бромоводорода. При этом образуются орто- и пара-бромтолуолы:

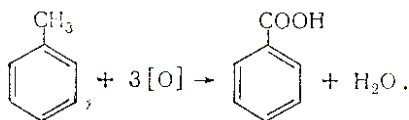


Если реакцию бромирования толуола вести при нагревании и на свету в отсутствии катализаторов, то бром замещает водород в боковой цепи с образованием бромистого бензила:

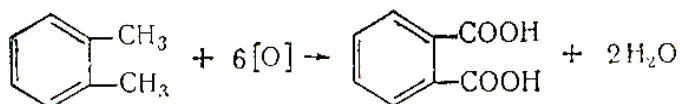


**Опыт 4. Взаимодействие бензола с водным раствором перманганата калия.** В пробирку наливают 2-3 мл бензола, прибавляют 2 мл 0,1%-го раствора перманганата калия, 2-3 капли 10%-го раствора серной кислоты и взбалтывают. Окраска перманганата калия не изменяется даже при нагревании, что указывает на устойчивость бензольного ядра к окислителям.

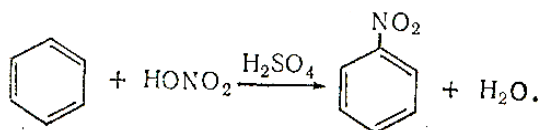
**Опыт 5. Окисление гомологов бензола.** Гомологи бензола способны окисляться с образованием ароматических карбоновых кислот. Берут две пробирки. В одну пробирку наливают 2-3 мл толуола, во вторую - столько же о-ксилола. В каждую добавляют по 2 мл 0,5%-го раствора перманганата калия и 2-3 капли 10%-го раствора серной кислоты. При встряхивании и осторожном нагревании окраска перманганата калия изменяется и выделяется бурый оксид марганца (IV). Каждая боковая цепь при этом окисляется в карбоксильную группу. Толуол окисляется до бензойной кислоты:



о-Ксилол образует фталевую кислоту:

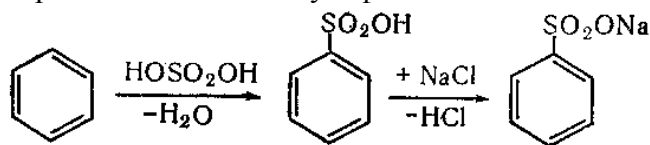


**Опыт 6. Нитрование бензола.** В пробирку к охлажденной нитрующей смеси, состоящей из 2 мл концентрированной серной кислоты и 1 мл концентрированной азотной кислоты, приливают по каплям при постоянном взбалтывании около 1 мл бензола. После этого встряхивание продолжают еще несколько минут. Затем содержимое пробирки выливают в стаканчик с 10-15 мл воды. Нитробензол выделяется на дне стаканчика в виде тяжелой маслянистой жидкости. Об образовании нитробензола свидетельствует характерный для него запах горького миндаля:

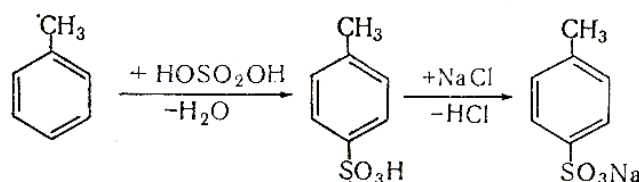


Серная кислота связывает образующуюся воду, что предотвращает разбавление азотной кислоты, а также участвует в образовании иона нитрония по реакции:  $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{HSO}_4^-$

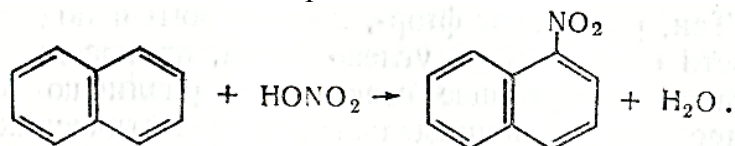
**Опыт 7. Сульфирование бензола и его гомологов.** Образование бензолсульфокислоты. В пробирку с воздушным холодильником (вставленной в пробирку стеклянной трубкой) наливают 3 мл дымящей серной кислоты и по каплям при постоянном взбалтывании прибавляют 2 мл бензола. Происходит разогревание смеси, и бензол постепенно растворяется. Реакционную смесь осторожно подогревают на водяной бане. После охлаждения раствор выливают в заранее подготовленный стаканчик с 30-40 мл насыщенного раствора поваренной соли. При этом выкристаллизовывается натриевая соль бензолсульфокислоты:



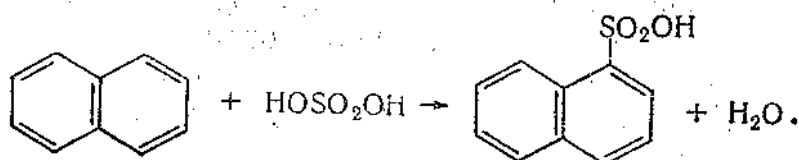
Образование толуолсульфокислоты. В пробирку с воздушным холодильником к 1 мл толуола добавляют 3 мл концентрированной серной кислоты. Реакция протекает с выделением тепла, и толуол постепенно растворяется в серной кислоте. Для окончания реакции смесь осторожно нагревают на водяной бане в течение 10-15 мин, встряхивая содержимое пробирки. Нагревание заканчивают, когда жидкость станет однородной. Охлажденную реакцию смесь выливают в стаканчик с 10-15 мл насыщенного раствора поваренной соли. Из охлажденного раствора выпадают кристаллы натриевой соли *p*-толуолсульфокислоты с примесью *o*-изомера.



**Опыт 8. Нитрование нафталина.** В сухую пробирку наливают 3-5 мл концентрированной азотной кислоты и постепенно небольшими порциями добавляют 0,5 г нафталина, предварительно растертого в фарфоровой ступке. Реакционную смесь все время энергично перемешивают, нагревают в течение 2-3 мин на кипящей водяной бане и через некоторое время выливают в химический стаканчик с 25-30 мл воды. Образовавшийся продукт нитрования – *α*-нитронафталин – выделяется в виде желтых кристаллов:



**Опыт 9. Сульфирование нафталина.** Небольшое количество тонкоизмельченного нафталина осторожно нагревают на водяной бане в течение 10-15 мин в пробирке с 2-3 мл концентрированной серной кислоты. Жидкость становится однородной, нафталин растворяется, образуя *α*-нафталинсульфокислоту.



Содержимое пробирки охлаждают и выливают в химический стаканчик с 15-20 мл воды. Получают прозрачный раствор, так как *α*-нафталинсульфокислота хорошо растворима в воде.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ МОДУЛЯ

### БЛОК №1

#### “СПИРТЫ. ФЕНОЛЫ. АЛЬДЕГИДЫ И КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ. ЛИПИДЫ”

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОРОСЫ

1. Спирты. Определение и классификация; изомерия и номенклатура. Физические свойства
2. Способы получения спиртов из галогенпроизводных, этиленовых углеводородов, карбонильных соединений, сложных эфиров.
3. Химические свойства спиртов. Взаимодействие с активными металлами (алкоголята), галогенными соединениями фосфора, спиртами и кислотами. Окисление первичных, вторичных и третичных спиртов. Дегидратация и дегидрирование.
4. Метиловый и этиловый спирты, их получение и значение. Пропиловый, бутиловый, амиловый и высшие (цетиловый, мирициловый) спирты, их значение.
5. Двухатомные спирты (гликоли). Изомерия и номенклатура. Получение из галогенпроизводных и этиленовых углеводородов. Химические свойства. Взаимное влияние двух функциональных групп.
6. Трехатомные спирты (глицерины). Глицерин. Распространение в природе. Способы получения. Глицераты. Глицериды. Продукты окисления глицерина.
7. Понятие о многоатомных спиртах. Эритриты. Пентиты. Гекситы.
8. Алициклические спирты: циклогексанол, инозиты.
9. Непредельные спирты. Виниловый, поливиниловый и аллиловый спирты, их получение, свойства и применение.
10. Строение, номенклатура и изомерия простых эфиров. Способы получения: межмолекулярная дегидратация спиртов, взаимодействие галогенпроизводных с алкоголями.
11. Физические и химические свойства простых эфиров.
12. Диэтиловый эфир, его применение. Перекись диэтилового эфира, ее взрывоопасность. Диоксан. Понятие об эфирах серной, азотной, азотистой, борной кислот. Диметилсульфат. Фосфорорганические соединения. Эфиры кислородных кислот фосфора, их биологическое значение. Фосфорсодержащие инсектициды.
13. Фенолы. Классификация, изомерия, номенклатура. Строение. Взаимное влияние радикала и функциональной группы. Отличие фенолов от ароматических спиртов.
14. Природные источники и способы получения фенолов из ароматических углеводородов, их галогенпроизводных и аминов.
15. Феноляты. Простые и сложные эфиры. Бромирование, нитрование и окисление фенола. Качественные реакции. Нитрофенолы, их получение, свойства и значение. Пикриновая кислота.
16. Двухатомные фенолы: пирокатехин, резорцин, гидрохинон; их строение, свойства и значение. Взаимное превращение «хинон-гидрохинон». Хингидрон.
17. Трехатомные фенолы: пирогаллол, флороглюцин, оксигидрохинон, витамин Е.
18. Гомологический ряд предельных альдегидов и кетонов, их номенклатура и изомерия. Строение карбонильной группы.
19. Способы получения карбонильных соединений из спиртов, дигалогенпроизводных.
20. Химические свойства альдегидов и кетонов. Присоединение водорода, спиртов, гидросульфита натрия, сильной кислоты, магнийорганических соединений. Ацетали, кетали.
21. Реакция карбонильных соединений с аммиаком, гидразином, фенилгидразином, семикарбазидом. Реакции с участием  $\alpha$ -водородного атома: галогенирование, альдольная и кротоновая конденсация.
22. Окисление альдегидов и кетонов. Сходство и различия альдегидов и кетонов.
23. Муравьиный альдегид (формальдегид), получение и свойства. Применение в технике, сельском хозяйстве и медицине. Уксусный альдегид. Ацетон, получение, свойства и применение.
24. Непредельные альдегиды. Акролеин, его получение и свойства.
25. Ароматические альдегиды и кетоны. Бензальдегид. Ацетофенон и бензофенон как при-

меры кетонов ароматического ряда. Витамины группы К. Понятие о хинонах.

26. Классификация карбоновых кислот. Гомологический ряд предельных одноосновных кислот, изомерия и номенклатура. Электронное строение карбоксильной группы, Мезомерия аниона.

27. Методы получения кислот окислением альдегидов, спиртов, из галогенпроизводных, нитрилов.

28. Водородная связь в кислотах. Физические свойства кислот, влияние ассоциации.

29. Химические свойства кислот.

30. Функциональные производные карбоновых кислот: соли, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы. Хлорирование кислот.

31. Сложные эфиры. Получение из кислот (этерификация), хлорангидридов и ангидридов. Понятие о механизме реакции этерификации. Физические и химические свойства: гидролиз (омыление), переэтерификация.

32. Муравьиная кислота. Нахождение в природе. Свойства: окисление, дегидратация.

33. Уксусная кислота. Получение. Свойства и реакции.

34. Пальмитиновая и бензойная кислоты. Стеариновая кислота. Пример ароматических кислот, получение. Нахождение в природе.

35. Дикарбоновые кислоты. Общие методы синтеза. Щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая и адипиновая кислоты. Особые свойства метиленовой группы малонowego эфира, Ангидриды дикарбоновых кислот. Фталевая кислота. Терефталевая кислота и синтетическое волокно на ее основе (лавсан).

36. Непредельные кислоты. Определение. Акриловая кислота, ее эфиры, нитрил. Метакриловая кислота. Оргстекло. Фумаровая и малеиновая кислоты. Различие свойств цис- транс-изомеров. Олеиновая, линолевая, линоленовая кислоты. Эруковая кислота, ее нахождение в природе.

37. Оксикислоты. Изомерия. Номенклатура. Получение оксикислот из галогенпроизводных кислот, при окислении гликолей, восстановлением кетокислот. Реакции по гидроксильной и карбонильной группам. Дегидратация альфа-, бета-, гамма-оксикислот. Лактиды. Лактоны.

38. Представители оксикислот: гликолевая, молочная, яблочная, винные кислоты, лимонная кислота. Нахождение в природе, получение. Сегнетова соль и реактив Фелинга. Фенолкарбоновые кислоты. Салициловая кислота.

39. Альдегидо- и кетокислоты. Одноосновные альдегидо- и кетокислоты: глиоксильная, пировиноградная, ацетоуксусная и левулиновая. Получение. Химические свойства. Реакции восстановления, превращение в аминокислоты.

40. Ацетоуксусный эфир (таутометрия, подвижность водородных атомов метиленовой группы).

41. Липиды. Жиры. Состав и строение. Классификация жиров. Отличие жидких жиров от твердых.

42. Химические свойства; омыление, гидрогенизация. Прогоркание жиров. Превращение жидких жиров в твердые.

43. Техническая переработка и использование. Значение жиров. Олифа, сиккативы, мыла. Дeterгенты.

44. Физико-химическое объяснение моющего действия мыла. Синтетические моющие средства, проблема уничтожения их отходов.

45. Сложные липиды. Фосфатиды: лецитины и кефалины. Состав и строение. Биологическое значение.

**Типовые контрольные задания блоков и модулей**  
**Блок №1. “Спирты. Фенолы. Альдегиды и карбоновые кислоты. Липиды”**

**ТИПОВОЙ ВАРИАНТ**

**ЧАСТЬ А (4-5)**

1. Спирты. Определение и классификация; изомерия и номенклатура. Физические свойства
2. Напишите структурную формулу 2,3-диметилбутанала.
3. Назвать соединение



4. Качественные реакции на фенолы. Напишите их, вещества назовите.
5. Закончить уравнение:  $\text{CH}_3\text{COH} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow$ .

**ЧАСТЬ В (6-7)**

6. Напишите структурные формулы изомерных кетонов, молекулярная формула которых  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ , назовите их.
7. Напишите уравнения реакций окисления и дегидрирования бутанола-2. Продукты реакций назовите.
8. Химические свойства карбоновых кислот на примере щавелевой кислоты.

**ЧАСТЬ С (8-10)**

9. Напишите уравнение щелочного гидролиза триолеина.
10. Осуществите превращения: пропановая кислота  $\rightarrow$  хлорангидрид пропановой кислоты  $\rightarrow$  метиловый эфир пропановой кислоты  $\rightarrow$  пропаноат натрия  $\rightarrow$  этан.

**ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ**

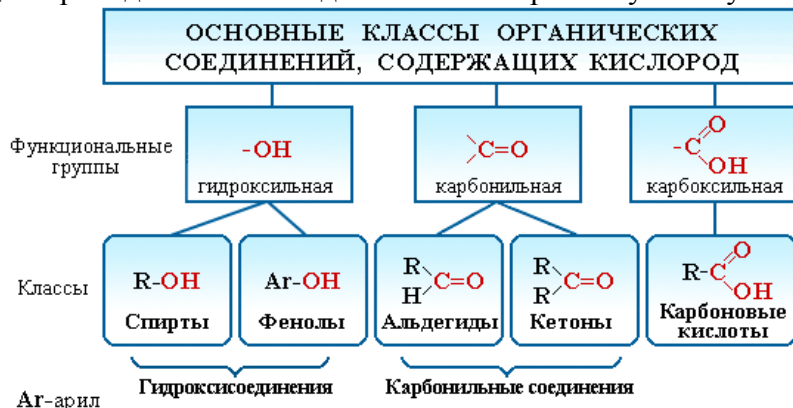
**ЛЕКЦИЯ № 3 “Спирты и фенолы”**

**План:**

1. Классификация спиртов.
2. Основные способы получения.
3. Химические свойства спиртов и фенолов.
4. Двухатомные и трехатомные спирты. Способы получения, свойства и применение.
5. Фенолы. Строение. Классификация, изомерия, номенклатура.
6. Двух- и трехатомные фенолы.

**1. Классификация спиртов.**

Существует огромное число органических соединений, в состав которых наряду с углеродом и водородом входит кислород. Атом кислорода содержится в различных функциональных группах, определяющих принадлежность соединения к конкретному классу.



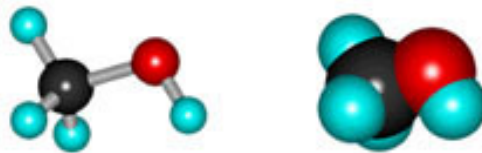
Соединения каждого класса образуют различные производные. Например, к производным спиртов относятся простые эфиры  $\text{ROR}'$ , к производным карбоновых кислот – сложные эфиры  $\text{RCOOR}'$ , амиды  $\text{RCONH}_2$ , ангидриды  $(\text{RCO})_2\text{O}$ , хлорангидриды  $\text{RCOCl}$  и т.д.



Кроме того, большую группу составляют гетерофункциональные соединения, содержащие различные функциональные группы:

гидроксиальдегиды  $\text{HO-R-CHO}$ ,  
 гидроксикетоны  $\text{HO-R-CO-R'}$ ,  
 гидроксикислоты  $\text{HO-R-COOH}$  и т.п.

*Спирты* - соединения алифатического ряда, содержащие одну или несколько гидроксильных групп. Общая формула спиртов с одной гидроксигруппой  $\text{R-OH}$ . Спирты классифицируют по различным структурным признакам.



По числу гидроксильных групп спирты подразделяются на одноатомные (одна группа  $-\text{OH}$ ), многоатомные (две и более групп  $-\text{OH}$ ).

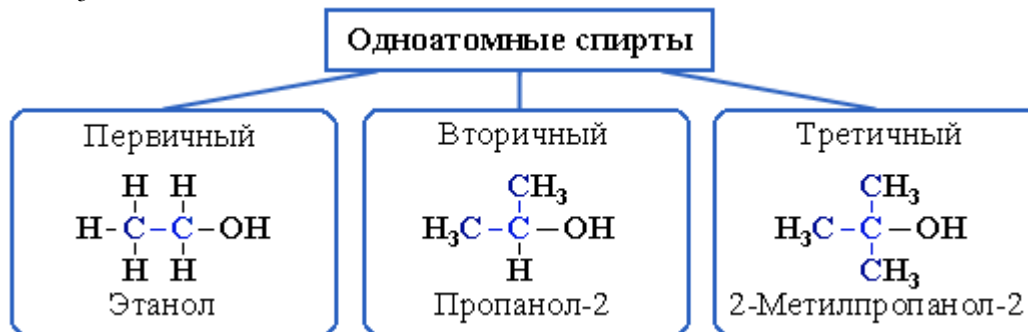
Современное название многоатомных спиртов - полиолы (диолы, триолы и т.д). Примеры: двухатомный спирт –  $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$  этиленгликоль (этандиол)

трехатомный спирт –  $\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$  глицерин (пропантриол-1,2,3)

Двухатомные спирты с двумя  $\text{OH}$ -группами при одном и том же атоме углерода  $\text{R-CH(OH)}_2$  неустойчивы и, отщепляя воду, сразу же превращаются в альдегиды  $\text{R-CH=O}$ . Спирты  $\text{R-C(OH)}_3$  не существуют.

В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана гидроксигруппа, различают спирты

первичные  $\text{R-CH}_2\text{-OH}$ ,  
 вторичные  $\text{R}_2\text{CH-OH}$ ,  
 третичные  $\text{R}_3\text{C-OH}$ .

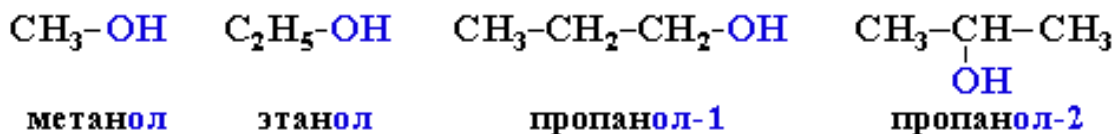


В многоатомных спиртах различают первично-, вторично- и третичноспиртовые группы. Например, молекула трехатомного спирта глицерина содержит две первичноспиртовые ( $\text{HO-CH}_2\text{-}$ ) и одну вторичноспиртовую ( $-\text{CH(OH)-}$ ) группы.

По строению радикалов, связанных с атомом кислорода, спирты подразделяются на предельные, или алканола (например,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ ) непредельные, или алкенола ( $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-OH}$ ) ароматические ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-OH}$ ).

Непредельные спирты с  $\text{OH}$ -группой при атоме углерода, соединенном с другим атомом двойной связью, очень неустойчивы и сразу же изомеризуются в альдегиды или кетоны. Например, виниловый спирт  $\text{CH}_2=\text{CH-OH}$  превращается в уксусный альдегид  $\text{CH}_3\text{-CHO}$ .

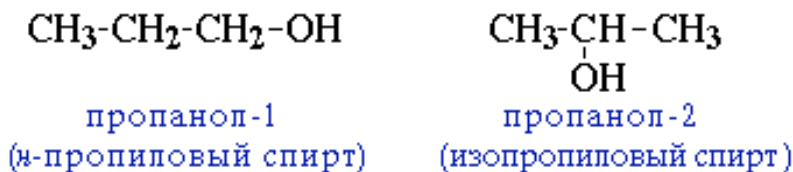
Систематические названия даются по названию углеводорода с добавлением суффикса  $-\text{ол}$  и цифры, указывающей положение гидроксигруппы (если это необходимо). Например:



Нумерация ведется от ближайшего к OH-группе конца цепи. Цифра, отражающая местоположение OH-группы, в русском языке обычно ставится после суффикса "ол". Это разгружает словесную часть названия от цифр (например, 2-метилбутанол-1). В англоязычной литературе цифру ставят перед названием главной цепи: 2-метил-1-бутанол. Правила IUPAC разрешают учитывать особенности национального языка. По другому способу (радикально-функциональная номенклатура) названия спиртов производят от названий радикалов с добавлением слова "спирт". В соответствии с этим способом приведенные выше соединения называют: метиловый спирт, этиловый спирт, н-пропиловый спирт, изопропиловый спирт. В названиях многоатомных спиртов (полиолов) положение и число гидроксильных групп указывают соответствующими цифрами и суффиксами -диол (две OH-группы), -триол (три OH-группы) и т.д. Например:



Для спиртов характерна структурная изомерия: изомерия положения OH-группы (начиная с C<sub>3</sub>); например:



углеродного скелета (начиная с C<sub>4</sub>); например, формуле C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH соответствует 4 структурных изомера:

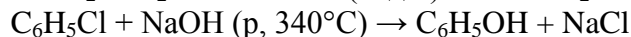
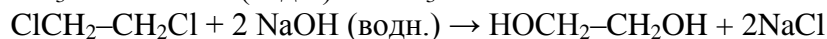


межклассовая изомерия с простыми эфирами (например, этиловый спирт CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-OH и диметиловый эфир CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>3</sub>).

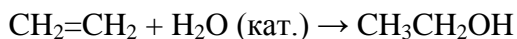
## 2. Основные способы получения

Получение спиртов и фенолов:

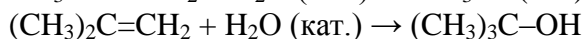
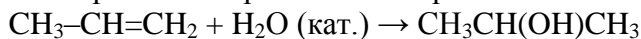
1. Щелочной гидролиз галогенуглеводородов:



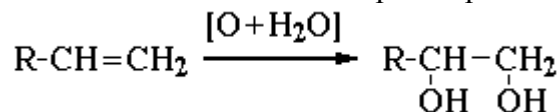
2. Гидратация алкенов:



Присоединение воды к несимметричным алкенам идет по правилу Марковникова с образованием вторичных и третичных спиртов:



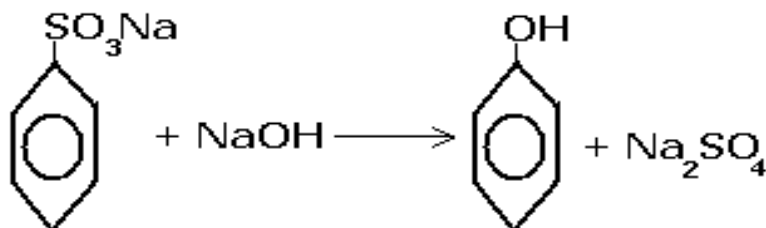
3. Гликоли получают окислением алкенов щелочным раствором  $\text{KMnO}_4$ :



4. Кумольный способ получения фенола. Преимущества метода: безотходная технология (выход полезных продуктов > 99%) и экономичность. В настоящее время кумольный способ используется как основной в мировом производстве фенола.



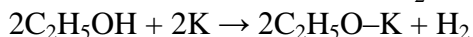
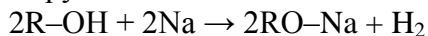
Фенол получают также сплавлением натриевой соли бензолсульфонокислоты с едким натром.



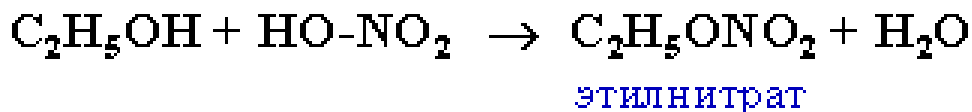
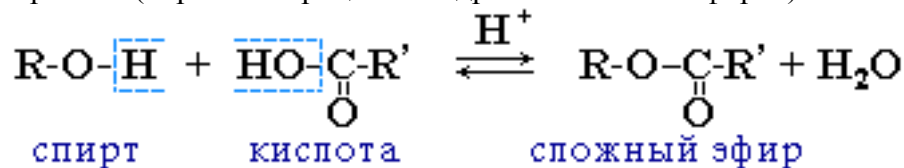
### 3. Химические свойства спиртов и фенолов

*Реакции по связи O-H.* Легкость этих реакций и строение образующихся продуктов зависят от строения углеводородного радикала и взаимного влияния атомов. Реакционная способность одноатомных спиртов в реакциях по связи O-H:  $\text{CH}_3\text{OH} >$  первичные  $>$  вторичные  $>$  третичные. К наиболее характерным реакциям гидроксисоединений, идущим с разрывом связи O-H, относятся:

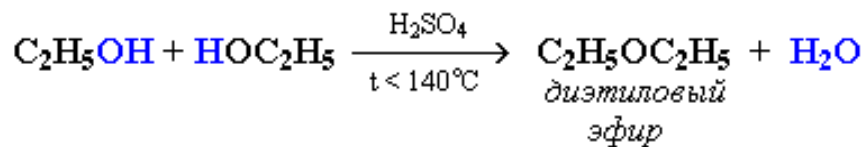
реакции замещения атома водорода на металл (кислотные свойства) - одноатомные спирты реагируют с активными металлами (Na, K, Mg, Al и др), образуя соли - алкоголяты:



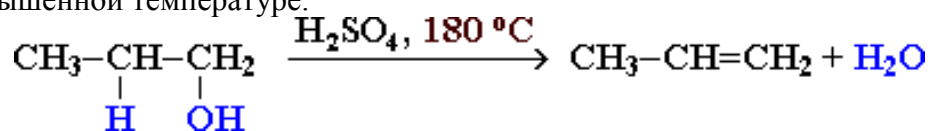
Реакции замещения атома водорода на остаток кислоты (образование сложных эфиров). Спирты вступают в реакции с минеральными и органическими кислотами, образуя сложные эфиры. Реакция обратима (обратный процесс – гидролиз сложных эфиров).



При межмолекулярной дегидратации спиртов также происходит нуклеофильное замещение: OH-группа в одной молекуле спирта замещается на группу OR другой молекулы.

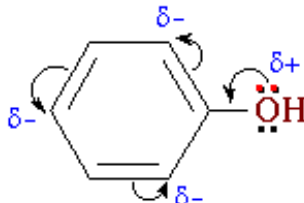


Реакции отщепления водорода при окислении и дегидрировании. Реакции дегидратации спиртов. Отщепление воды от молекул спирта (дегидратация спиртов) в зависимости от условий происходит как внутримолекулярная или межмолекулярная реакция. Внутримолекулярная дегидратация спиртов с образованием алкенов идет в присутствии концентрированной серной кислоты при повышенной температуре.



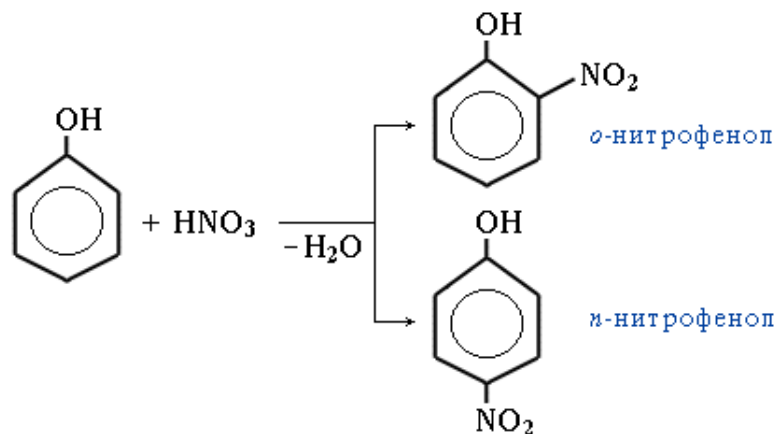
Реакции фенола по бензольному кольцу

Взаимное влияние атомов в молекуле фенола проявляется не только в особенностях поведения гидроксигруппы (см. выше), но и в большей реакционной способности бензольного ядра. Гидроксильная группа повышает электронную плотность в бензольном кольце, особенно, в орто- и пара-положениях (+М-эффект OH-группы):

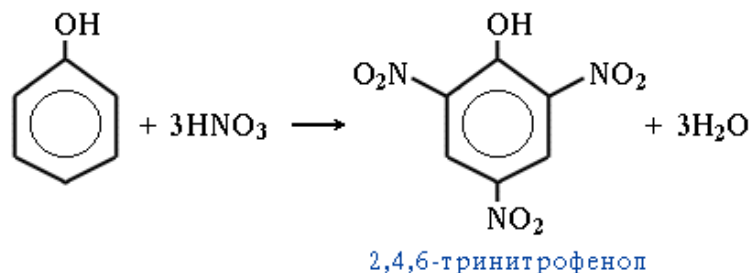


Поэтому фенол значительно активнее бензола вступает в реакции электрофильного замещения (SE) в ароматическом кольце.

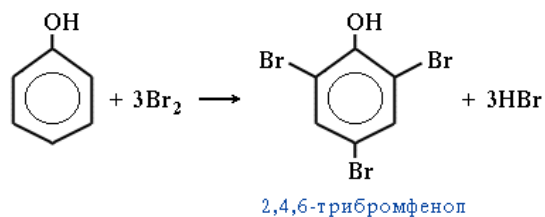
Нитрование. Под действием 20% азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  фенол легко превращается в смесь орто- и пара-нитрофенолов:



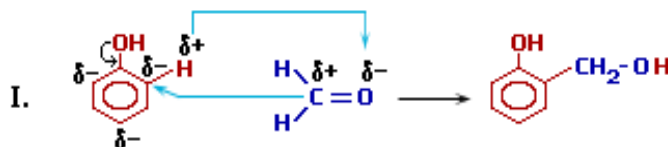
При использовании концентрированной  $\text{HNO}_3$  образуется 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота):



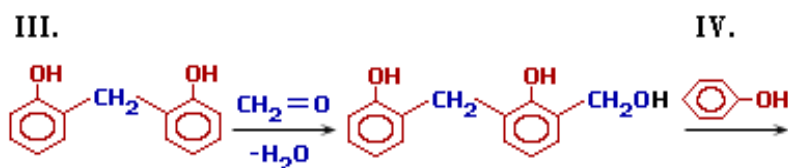
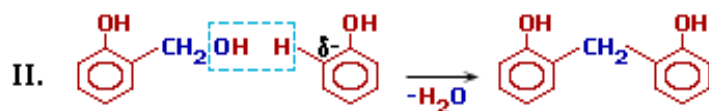
Галогенирование. Фенол легко при комнатной температуре взаимодействует с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-трибромфенола (качественная реакция на фенол):



### Конденсация фенола с формальдегидом



Для фенола реакция I - электрофильное замещение ( $S_E$ ), для формальдегида - нуклеофильное присоединение ( $A_N$ ).

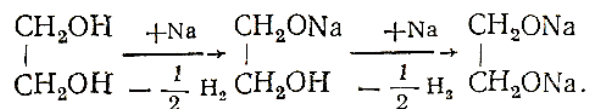


и так далее ...

### 4. Двухатомные и трехатомные спирты. Способы получения, свойства и применение.

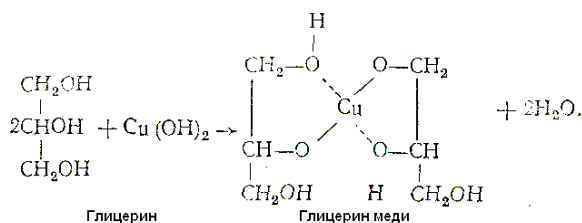
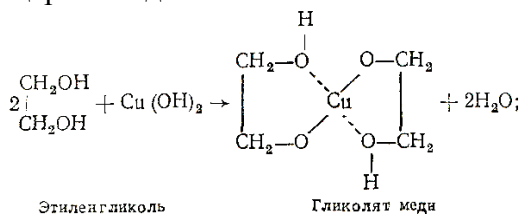
Взаимодействие этиленгликоля с металлическим натрием

Реакция сопровождается выделением тепла:



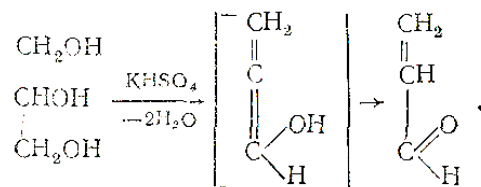
Образуются неполный и полный гликоляты натрия. После полного растворения натрия, образовавшиеся гликоляты разлагают водой. Раствор испытывают фенолфталеином, в результате чего появляется характерная окраска малинового цвета.

Образование гликолята и глицерата меди



Одноатомный этиловый спирт с гидроксидом меди не реагирует. Способность растворять гидроксид меди (II) является характерной особенностью многоатомных спиртов.

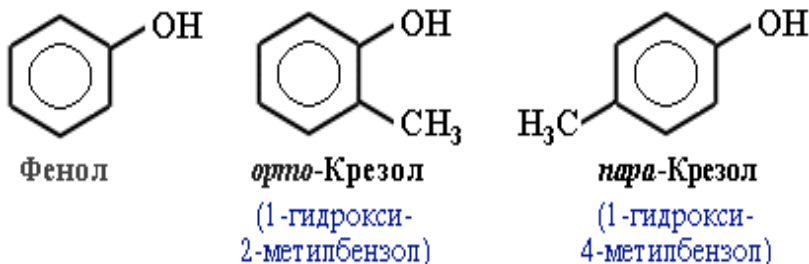
Дегидратация глицерина



Неприятный запах, возникающий при поджаривании жира, объясняется также образованием акролеина из глицерина, который входит в состав жиров.

### 5. Фенолы. Структура. Классификация, изомерия, номенклатура.

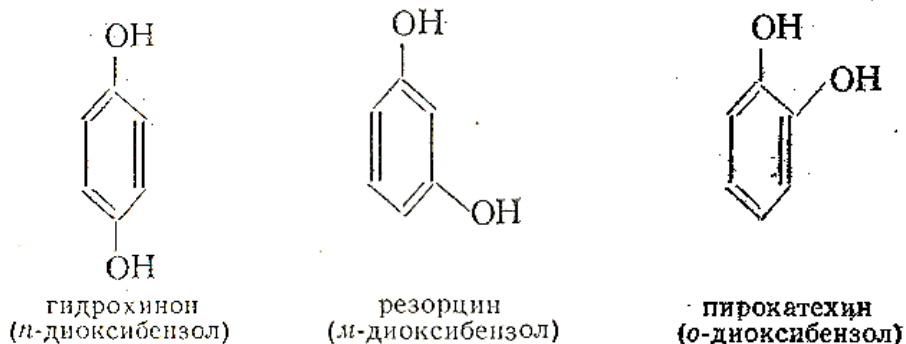
Фенолы – гидроксисоединения, в молекулах которых OH-группы связаны непосредственно с бензольным ядром.



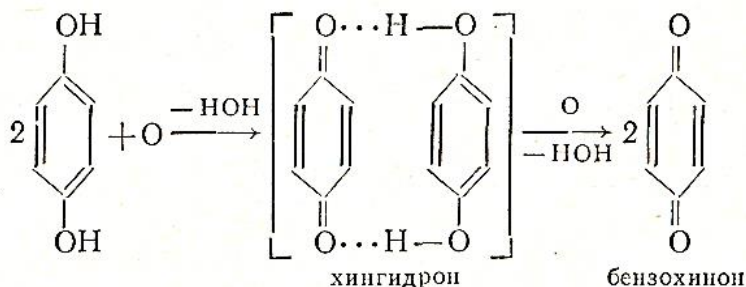
В зависимости от числа OH-групп различают одноатомные фенолы (например, вышеприведенные фенол и крезолы) и многоатомные. Среди многоатомных фенолов наиболее распространены двухатомные.

### 6. Двух- и трехатомные фенолы.

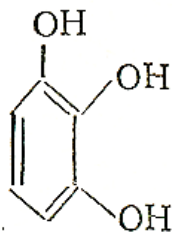
Простейшие двухатомные фенолы называются диоксибензолами  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ :



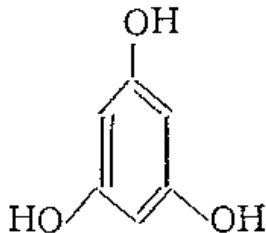
Двухатомные фенолы дают все характерные для фенолов реакции, причем в этих реакциях могут участвовать как одна, так и обе гидроксильные группы. С увеличением числа гидроксильных групп молекула становится все менее устойчивой к действию окислителей. Так, гидрохинон при действии окислителей легко превращается в бензохинон через промежуточную стадию образования хингидрона (молекулярного соединения, образованного молекулами хинона и гидрохинона):



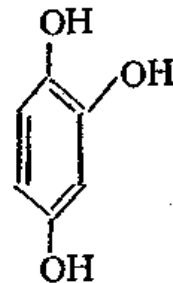
**Из трехатомных фенолов** широко известны *пирогаллол* (1,2,3-триоксибензол) и *флороглюцин* (1,3,5-триоксибензол). Пирогаллол настолько легко окисляется, что его щелочные растворы применяются в газовом анализе для поглощения кислорода



пирогаллол

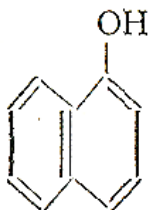


флороглюцин

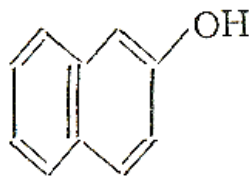


оксигидрохинон

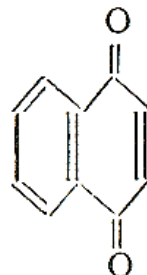
Фенолы нафталинового ряда называются *нафтолами*:



$\alpha$ -нафтол



$\beta$ -нафтол



*n*-нафтохинон

Ядро *n*-нафтохинона является основой витаминов группы К

Применение гидроксисоединений:

Метанол (метилловый спирт)  $\text{CH}_3\text{OH}$ : производство формальдегида, муравьиной кислоты; растворитель.

Этанол (этиловый спирт)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ : производство ацетальдегида, уксусной кислоты, бутадие-на, простых и сложных эфиров; растворитель для красителей, лекарственных и парфюмерных средств; производство ликеро-водочных изделий; дезинфицирующее средство в медицине; горючее для двигателей, добавка к моторным топливам.

Этиленгликоль  $\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ : производство пластмасс; компонент антифризов; сырье в органическом синтезе.

Глицерин  $\text{HOCH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{OH}$

фармацевтическая и парфюмерная промышленность;

смягчитель кожи и тканей;

производство взрывчатых веществ.

Фенол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

производство фенолформальдегидных смол;

полупродукт в органическом синтезе красителей, лекарственных препаратов, средств защиты растений и др.

## ЛЕКЦИЯ № 4 “Альдегиды и кетоны”

### План

1. Альдегиды и кетоны: их номенклатура и изомерия. Строение карбонильной группы.
2. Способы получения карбонильных соединений.
3. Химические свойства альдегидов и кетонов. Присоединение водорода, спиртов, гидро-сульфита натрия, синильной кислоты, магнийорганических соединений. Ацетали, кетали. Реакция с аммиаком, гидразином, фенилгидразином, семикарбазидом. Реакции с участием альфа-водородного атома: галогенирование, альдольная и кротоновая конденсация.
4. Окисление альдегидов и кетонов.
5. Сходство и различия альдегидов и кетонов.

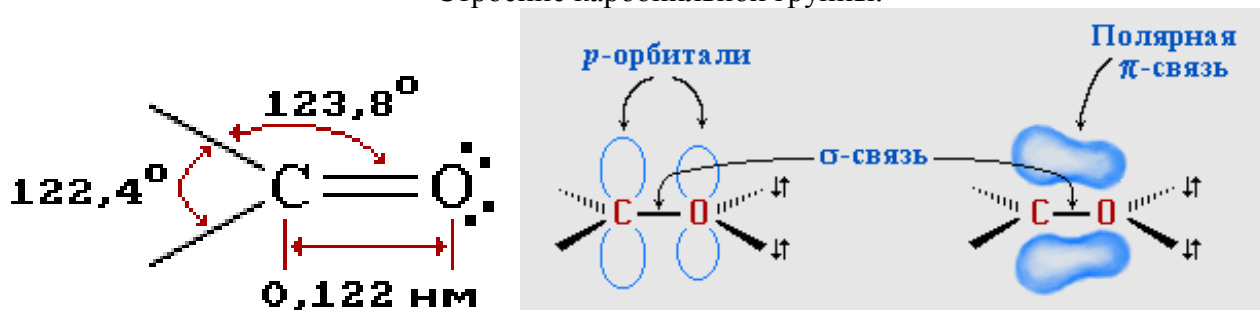
## 1. Альдегиды и кетоны: их номенклатура и изомерия.

Альдегидами и кетонами называются производные углеводородов, содержащие карбонильную группу, или оксогруппу  $>C=O$ . В альдегидах, как правило, карбонильная группа связана одной из своих свободных валентностей с атомом водорода, другой – с каким-либо углеводородным радикалом. Все альдегиды содержат группу  $COH$ , называемую альдегидной. В кетонах карбонильная группа двумя своими валентностями соединена с какими-либо углеводородными радикалами. Альдегиды и кетоны бывают насыщенными, ненасыщенными и ароматическими. Предельные альдегиды и кетоны с одинаковым числом углеродных атомов изомерны друг другу и имеют одну и ту же суммарную формулу.

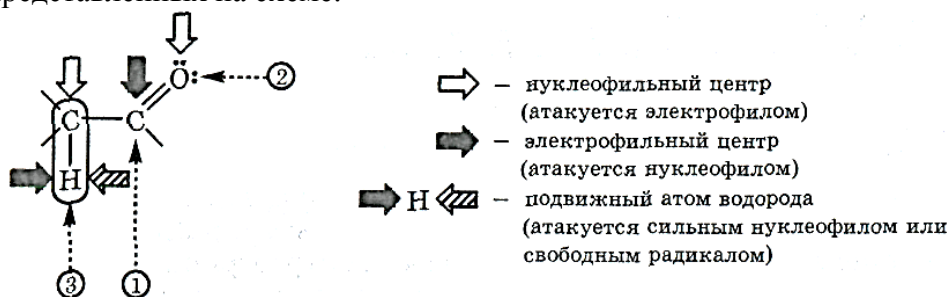
Альдегиды называют или по кислотам, в которые они переходят при окислении (тривиальная номенклатура), или по названию предельных углеводородов с добавлением окончания *-аль* (систематическая номенклатура IUPAC). Кетоны по рациональной номенклатуре называют по названию радикалов, входящих в их молекулу, с добавлением окончания *-кетон*. По систематической номенклатуре IUPAC кетоны называют по названию соответствующего углеводорода с добавлением окончания *-он* и с указанием местонахождения карбонильной группы.

Наличие карбонильной группы обуславливает высокую реакционную активность альдегидов и кетонов и определяет их способность к многочисленным и разнообразным реакциям.

Строение карбонильной группы.



$\pi$ -Связь образована  $p$ -электронами атомов углерода и кислорода. Реакционные центры альдегидов и кетонов обусловлены наличием в их молекулах карбонильной группы. Группа содержит атомы углерода и кислорода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, поэтому их  $\sigma$ -связь и две другие  $\sigma$ -связи, образованные карбонильным атомом углерода, лежат в одной плоскости, а  $\pi$ -связь, образованная за счет бокового перекрывания негибридизованных  $p$ -орбиталей атомов углерода и кислорода, перпендикулярна ей. Двойная связь  $C=O$  по сравнению со связью  $C=C$  является одновременно и более реакционноспособной, и более прочной, что обусловлено ее высокой полярностью. В то же время карбонильная группа имеет и высокую поляризуемость. Это означает, что имеющиеся на атомах карбонильной группы значительные эффективные заряды могут быть дополнительно увеличены под действием внешних факторов, включая воздействие атакующих реагентов. Вызванное электроноакцепторным влиянием атома кислорода смещение электронной плотности в молекулах альдегидов и кетонов способствует формированию в них трех реакционных центров, представленных на схеме:



Наличие электронодефицитного углеродного атома карбонильной группы формирует *электрофильный центр* (1), склонный к нуклеофильной атаке реагента. Местом электрофильной атаки служит *нуклеофильный (основный) центр* (2) на кислородном атоме карбонильной группы. Кроме того, в альдегидах и кетонах имеется *слабый кислотный центр* (3) в  $\alpha$ -положении к



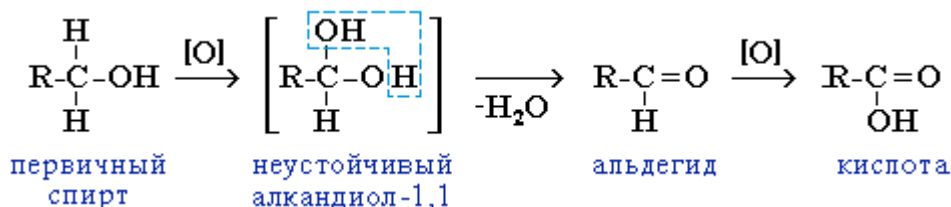
карбонильной группе, содержащий водородный атом со слабой протонной подвижностью и склонный к атаке свободным радикалом. Реакционная способность альдегидов, как правило, выше, чем кетонов, так как у них больше пространственная доступность реакционного центра на карбонильном атоме углерода, больше эффективный положительный заряд на этом атоме, а в то же время степень его окисления меньше, чем в кетонах. Последнее обстоятельство повышает его склонность к окислительно-восстановительным превращениям, включая его дисмутацию.

### 3. Способы получения карбонильных соединений

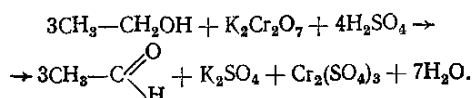
Получают альдегиды и кетоны чаще всего окислением и дегидрированием спиртов, омылением дигалогензамещенных, гидратацией ацетиленовых углеводородов по реакции М. Г. Кучерова, при сухой перегонке кальциевых солей карбоновых кислот и оксосинтезом.

#### 1. Окисление спиртов

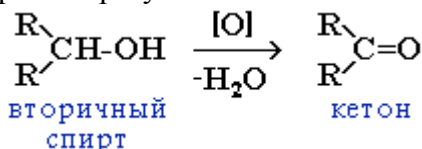
Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот.



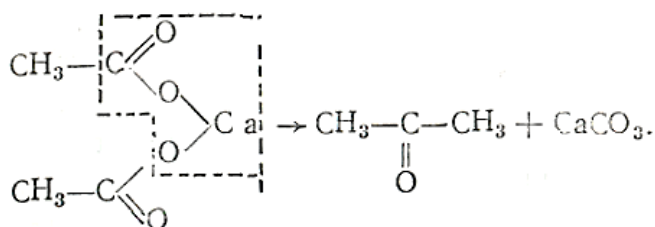
Получение уксусного альдегида окислением этилового спирта



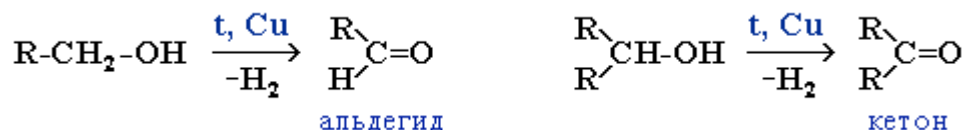
При окислении вторичных спиртов образуются кетоны.



Ацетон получают сухой перегонкой ацетата кальция по схеме:

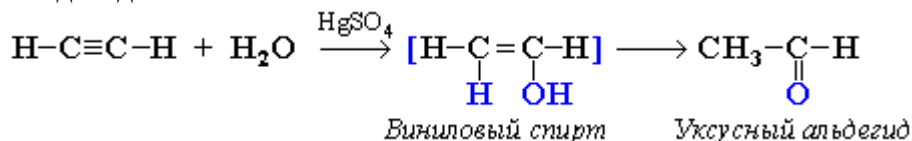


В промышленности альдегиды и кетоны получают дегидрированием спиртов, пропуская пары спирта над нагретым катализатором (Cu, соединения Ag, Cr или Zn).

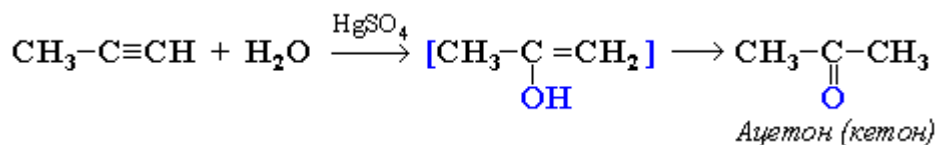


Этот способ позволяет получать карбонильные соединения, в особенности альдегиды, без побочных продуктов окисления. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

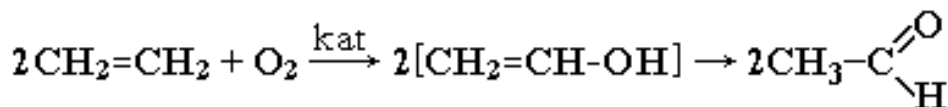
Присоединение воды к ацетилену в присутствии солей ртути (II) приводит к образованию ацетальдегида:



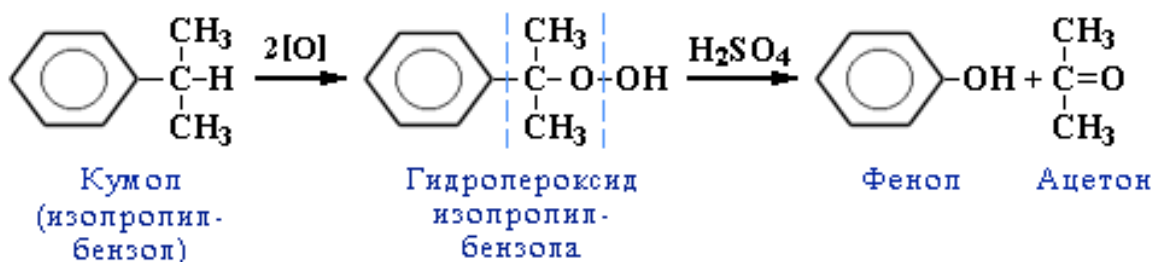
Кетоны получают при гидратации других гомологов ряда алкинов:



Окисление алкенов (катализаторы - хлориды Pd и Cu)



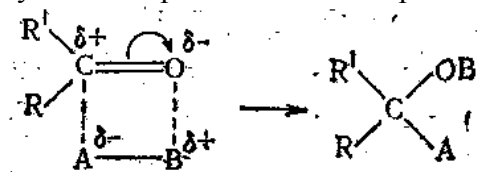
Этот способ более перспективен, чем гидратация алкинов, при которой используются токсичные ртутные катализаторы. Кумольный способ получения ацетона (наряду с фенолом)



### 3. Химические свойства альдегидов и кетонов

Кетоны и особенно альдегиды – весьма реакционноспособные соединения, вступающие в реакции самого различного типа.

**Реакции присоединения.** Реакции присоединения к альдегидам и кетонам обусловлены тем, что двойная связь между атомами кислорода и углерода в карбонильной группе сильно поляризована и легко переходит в простую связь при действии полярных агентов:



1. Альдегиды и кетоны присоединяют синильную кислоту в присутствии следов щелочей с образованием *оксинитрилов* (циангидринов):



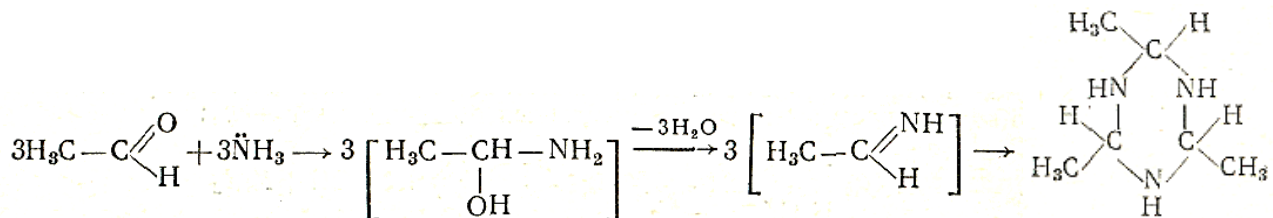
Роль щелочи заключается в том, что она повышает концентрацию ионов  $\text{CN}^-$ , которые и атакуют атом углерода карбонильной группы:  $\text{OH}^- + \text{HCN} \leftrightarrow \text{HOH} + \text{CN}^-$ . Оксинитрилы легко могут быть превращены в α-оксикислоты и α-аминокислоты.

2. Альдегиды и кетоны способны присоединять водород (восстанавливаться) по двойной связи, альдегиды дают при этом первичные спирты, кетоны – вторичные:



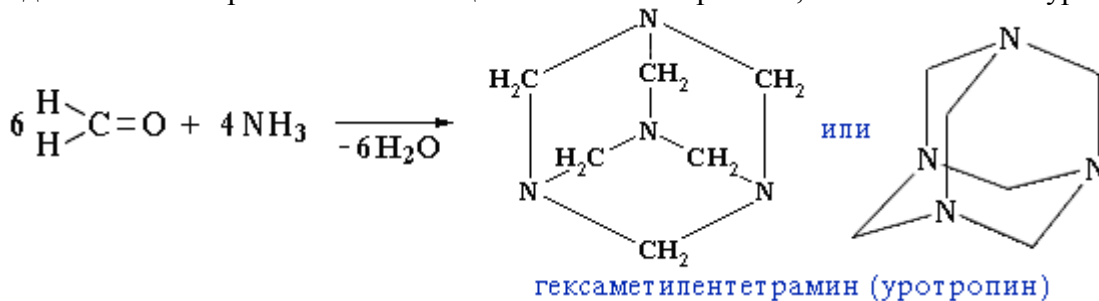
Эту реакцию можно осуществить, пропуская над мелкоизмельченным никелем, платиной или палладием смесь водорода с парами альдегида или кетона или действуя водородом в момент выделения.

3. С аммиаком альдегиды образуют кристаллические соединения — *альдегидаммиаки*:



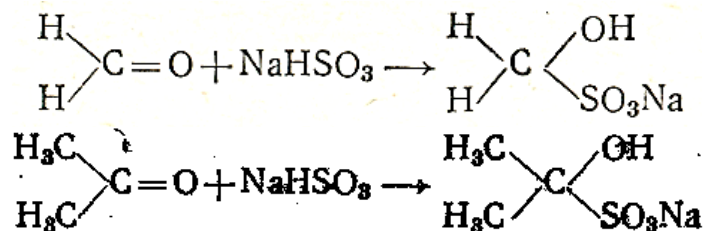
При действии разбавленных кислот альдегидаммиаки дают исходные альдегиды и аммониевые соли. Кетоны с аммиаком в более жестких условиях дают продукты сложных превращений.

При взаимодействии с метаналем происходит более сложная реакция - конденсации формальдегид-аммиака с образованием полициклического тетрамина, так называемого уротропина:



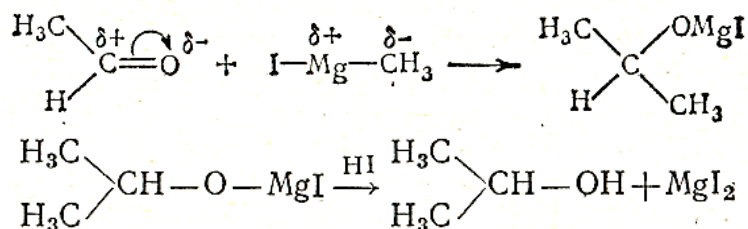
Уротропин используют в медицине как мочегонное средство и для производства мощных взрывчатых веществ (гексоген). Реакция образования уротропина проходит легко и гладко при комнатной температуре в водном растворе. Реакция была открыта выдающимся Русским композитором и химиком А. П. Бородиным, который, сочиняя великие музыкальные творения, много работал в домашней лаборатории.

4. Альдегиды, кетоны ациклического ряда – циклогексанон, циклопентанон и те из кетонов, которые содержат метильную группу, связанную с карбонилем, способны присоединять гидросульфит (бисульфит) натрия  $\text{NaHSO}_3$ . В результате получают так называемые гидросульфитные (бисульфитные) производные. В этих соединениях углерод непосредственно связан с серой. Реакцию проводят, взбалтывая альдегид или кетон с воз можно более концентрированным раствором  $\text{NaHSO}_3$ :



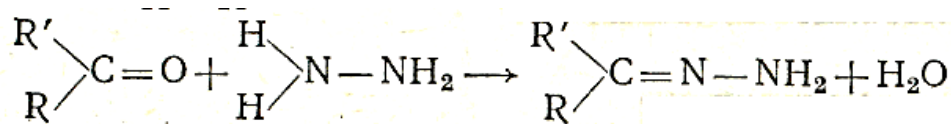
Гидросульфитные соединения — кристаллические вещества, расщепляющиеся при нагревании с раствором соды или разбавленными кислотами с образованием исходных альдегидов и кетонов. Они служат для выделения альдегидов и кетонов из их смесей с другими веществами и получения их в чистом виде.

5. Альдегиды и кетоны способны присоединять магнийорганические соединения. Так, при прибавлении уксусного альдегида к эфирному раствору метил-магнийиодида выделяется осадок продукта присоединения:

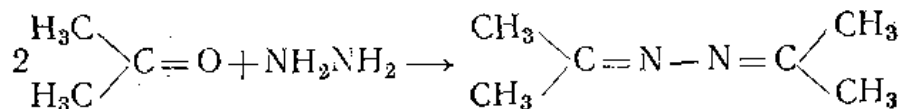


Радикал магнийорганического соединения присоединяется к атому углерода, а остальная часть молекулы – к атому кислорода. Продукт реакции присоединения представляет собой алколят.



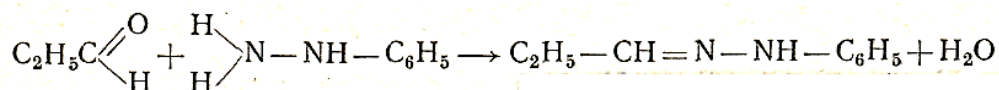


или, при других молярных соотношениях, *азины*:

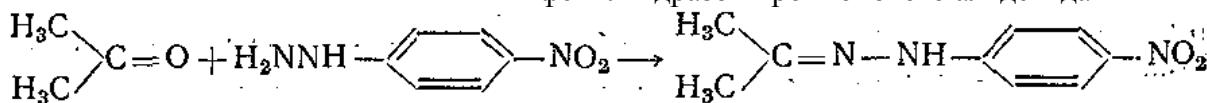


азин ацетона

3. Альдегиды и кетоны, взаимодействуя с фенилгидразином или его производными, образуют *фенилгидразоны*:

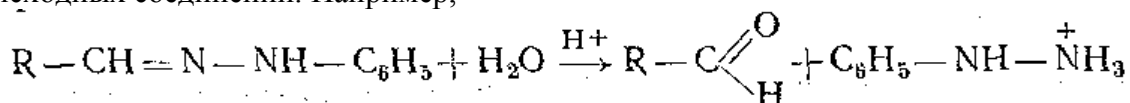


фенилгидразон пропионового альдегида

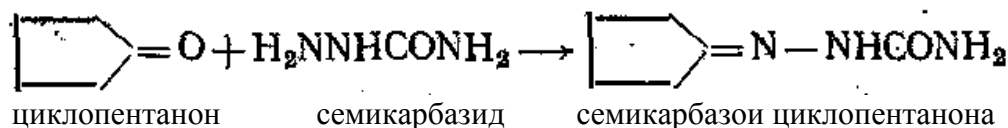


n-нитрофенилгидразон ацетона

Оксимы, гидразоны и фенилгидразоны гидролизуются водными растворами кислот с образованием исходных соединений. Например,



Оксимы и фенилгидразоны – большей частью кристаллические вещества с характерными температурами плавления. Реакцией их образования пользуются для идентификации того или иного альдегида или кетона или для того, чтобы выделить альдегиды и кетоны из смеси с веществами других классов. Часто для этих целей используют и семикарбазид:

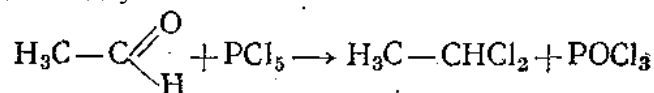


циклопентанон

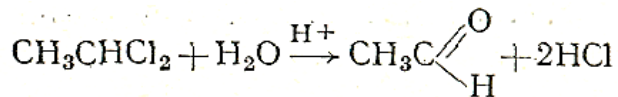
семикарбазид

семикарбазои циклопентанона

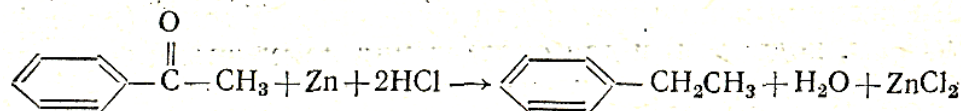
4. При действии пятихлористого или пятибромистого фосфора атом кислорода в молекуле альдегида или кетона замещается двумя атомами галогена:



Таким образом, получают геминальные галогенпроизводные углеводородов с двумя атомами галогена при одном атоме углерода. Такие дигалогенпроизводные, реагируя с водой в присутствии кислот, способны опять давать исходные альдегиды или кетоны.

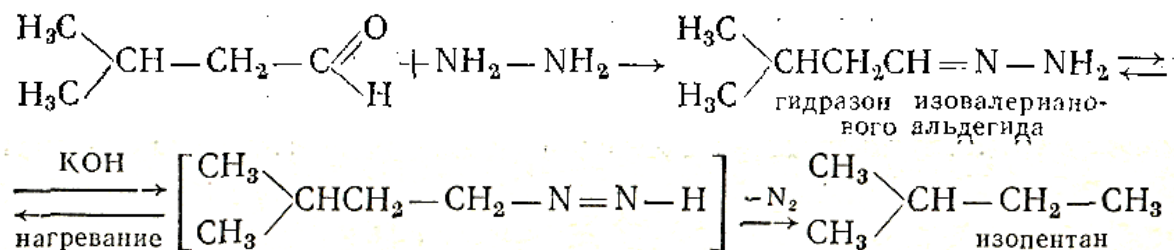


5. К реакциям замещения кислорода относится и восстановление карбонильных соединений до углеводородов. Оно осуществляется или **по Клеменсену** (главным образом для ароматических кетонов) водородом в момент выделения:



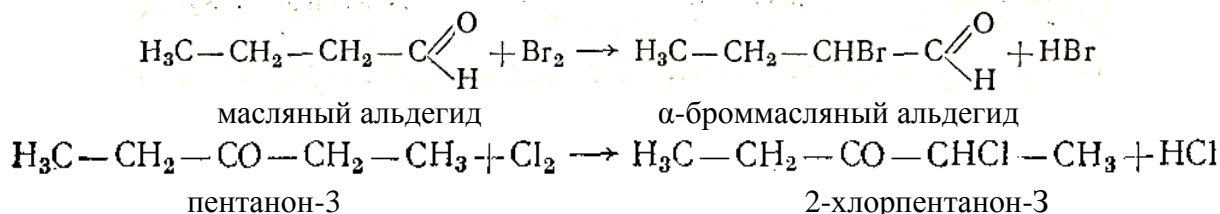
ацетофенон

или **по реакции Кижнера-Вольфа** с использованием реакции незамещенных гидразонов с едкими щелочами:



### Реакции с участием водородного атома в $\alpha$ -положении к карбонильной группе.

1. Сильно поляризованная карбонильная группа в альдегидах и кетонах оказывает очень большое влияние на водородные атомы, находящиеся у соседнего с карбонильной группой атома углерода; в результате пониженной электронной плотности ( $\delta^+$ ) на этом углеродном атоме они приобретают повышенную реакционную способность. Так, эти атомы легко замещаются при действии хлора или брома:

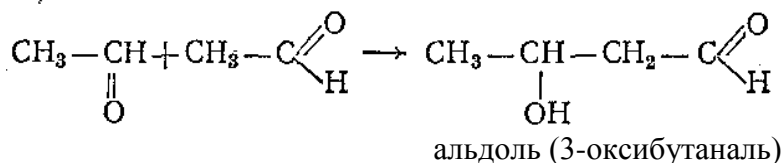


Атомы галогена, находящиеся в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе, также очень реакционно-способны. Такие  $\alpha$ -галогензамещенные альдегидов и кетонов – сильные *лакриматоры* (от лат. lacrima - слеза), так как их пары вызывают раздражение слизистых оболочек носа и глаз. Весьма интересны реакции галогенирования ацетальдегида или метилкетонов с избытком галогена в щелочной среде. Первой стадией процесса является полное галогенирование  $\alpha$ -метильной группы с образованием хлорала (в случае хлора). При этом связь углерод - углерод оказывается очень сильно поляризованной и легко разрывается под действием щелочи:

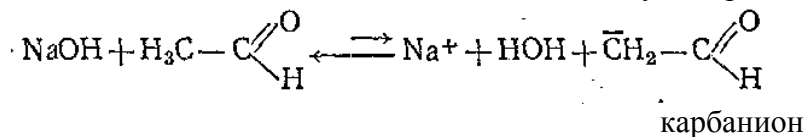


Эта реакция используется для синтеза *галоформов* (хлороформ, бромформ, йодоформ) и для определения присутствия фрагментов.

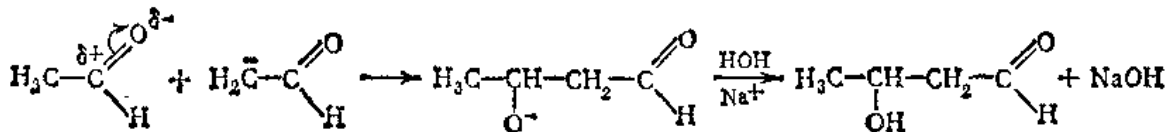
2. Большое значение имеют реакции конденсации, происходящие с кетонами и особенно альдегидами в щелочных или кислых растворах. Так, уксусный альдегид при действии на холоду слабых растворов щелочей превращается в *альдоли*



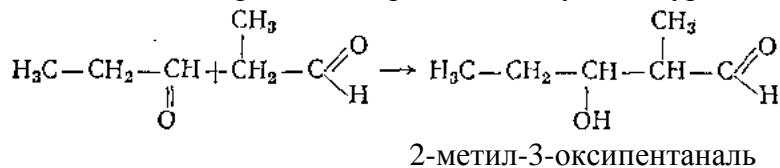
Каталитическое действие щелочи состоит в том, что она способствует образованию карбаниона:



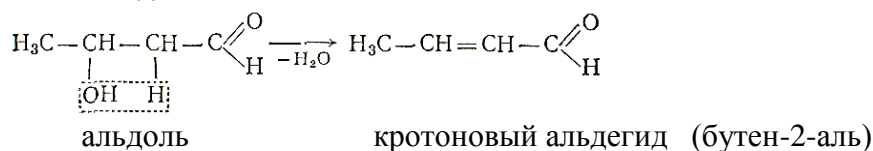
Последний присоединяется к двойной связи  $>\text{C} = \text{O}$  второй молекулы:



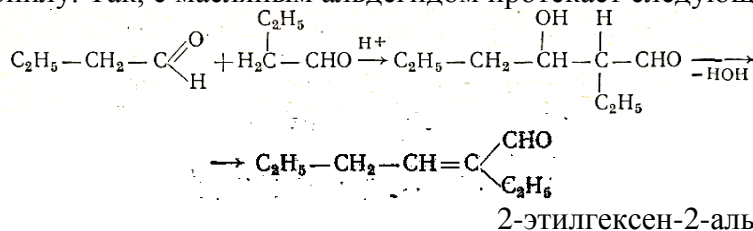
Реакция может катализироваться и кислотами. Роль протона состоит в том, что он присоединяется к молекуле карбонильного соединения, образуя карбокатион. Последний присоединяется ко второй енолизованной (также за счет действия протона) молекуле карбонильного соединения. Продукт реакции – жидкость, смешивающаяся с водой и перегоняющаяся без разложения только при уменьшенном давлении. Как видно из формулы, это соединение содержит в молекуле как альдегидную группу, так и спиртовую (отсюда название *альдоль*). Аналогичные альдоли получают и из гомологов уксусного альдегида. Такая реакция называется *альдольной конденсацией*. Альдольная конденсация идет за счет атома водорода только в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе. Для пропионового альдегида реакция выразится следующим уравнением:



Альдоли – малоустойчивые соединения, они легко теряют элементы воды, образуемой в результате отщепления гидроксильной группы и оставшегося  $\alpha$ -атома водорода с образованием  $\alpha, \beta$ -непредельного карбонильного соединения:

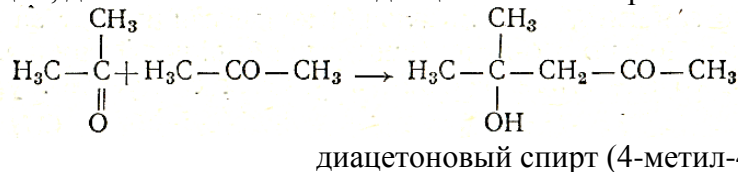


Конденсация альдегидов, протекающая с отщеплением воды, называется *кротоновой*. Она легко идет и с гомологами уксусного альдегида, имеющими свободную метиленовую группу  $>\text{CH}_2$  в соположении к карбонилу. Так, с масляным альдегидом протекает следующая реакция:

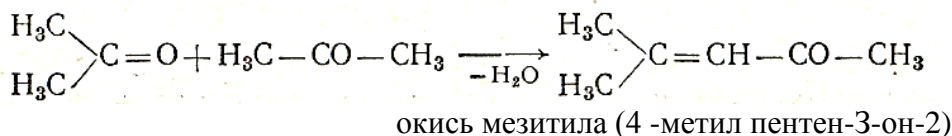


При действии на альдегиды крепких щелочей процесс конденсации проходит очень энергично и приводит к образованию смолообразных продуктов – смеси высокомолекулярных соединений. Это объясняется тем, что при образовании как альдоля, так и кротонового альдегида сохраняются альдегидные группы, которые далее могут вступать во взаимодействие друг с другом и с молекулами исходных альдегидов по типу альдольной и кротоновой конденсации. С кетонами такие процессы происходят с трудом.

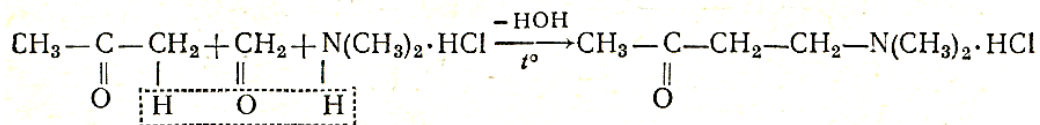
Реакциями конденсации принято называть также реакции, которые приводят к образованию новых углерод-углеродных связей. Реакция может идти без выделения простых молекул (воды, аммиака), как при образовании альдолей, или же с выделением их, как в кротоновой конденсации. Аналогично альдегидам, наиболее активные кетоны тоже способны к альдольной и кротоновой конденсации. Так, например, ацетон при действии гидроокиси бария уплотняется по типу альдольной конденсации, давая так называемый диацетоновый спирт:



Под действием щелочей реакция протекает по типу кротоновой конденсации и приводит к образованию окиси мезитила;



3. Кетоны, а также альдегиды, имеющие подвижный  $\alpha$ -атом водорода, конденсируются в присутствии формальдегида с солями вторичных аминов с образованием  $\beta$ -аминокетонов (реакция Манниха):



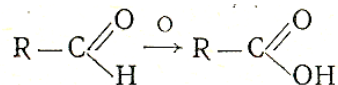
ацетон      формальдегид      хлорид диметиламмония      хлорид 4-диметиламинобутанон-2

Реакция проходит в водном или спиртовом растворе.

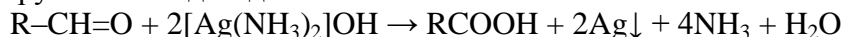
#### 4. Окисление альдегидов и кетонов

Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот с тем же углеродным скелетом.

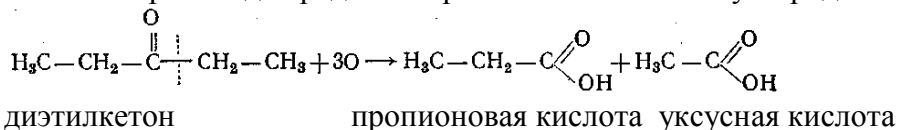
1. Они могут окисляться даже кислородом воздуха и такими слабыми окислителями, как аммиачный раствор гидроокиси серебра:



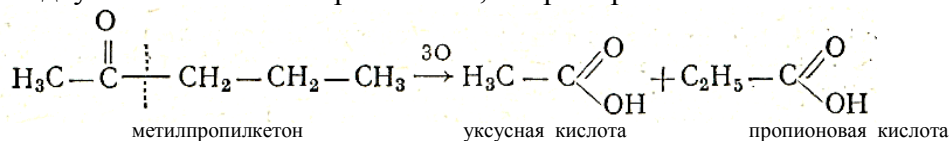
2. Реакцию альдегидов с аммиачным раствором гидроокиси серебра называют «реакцией серебряного зеркала» – окисление аммиачным раствором оксида серебра (реактив Толленса). Ее используют для обнаружения альдегидов:



Кетоны не окисляются ни кислородом воздуха, ни слабыми окислителями, не восстанавливают аммиачный раствор гидроокиси серебра. Они окисляются лишь под действием более сильных окислителей, например перманганата калия, причем окисление происходит иначе, чем окисление альдегидов. При окислении молекула кетона расщепляется с образованием молекул кислот или кислоты и кетона с меньшим числом углеродных атомов, чем первоначальный. Разрыв цепи углеродных атомов происходит рядом с карбонильным атомом углерода:



Если в молекуле кетона содержится два различных радикала, то распад молекулы при окислении может идти по двум возможным направлениям, например:

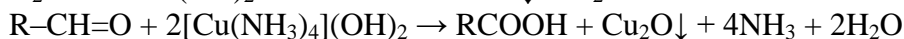
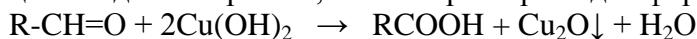


Таким образом, произведя окисление кетона и узнав, какие кислоты получились в результате окисления, можно определить строение кетона.

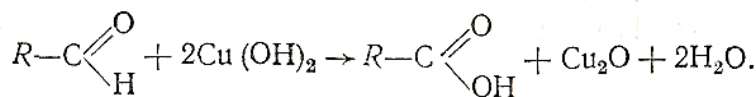
2. Реакция окисления гидроксидом меди (II):

- а) в виде свежеприготовленного осадка  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  при нагревании,
- б) в форме комплекса с аммиаком  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ,
- в) в составе комплекса с солью винной кислоты (реактив Фелинга).

При этом образуется красно-кирпичный осадок оксида меди (I) или металлическая медь (реакция "медного зеркала", более характерная для формальдегида):



При нагревании наблюдают появление осадка оксида меди (I) желтого цвета, переходящего в красный:

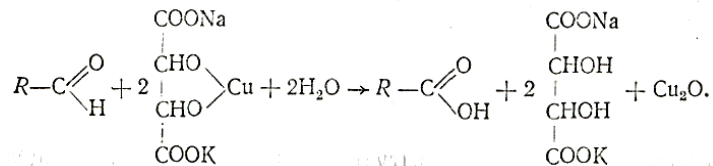




Муравьиный альдегид, в отличие от других альдегидов, восстанавливает оксиды меди, образуя «медное зеркало».

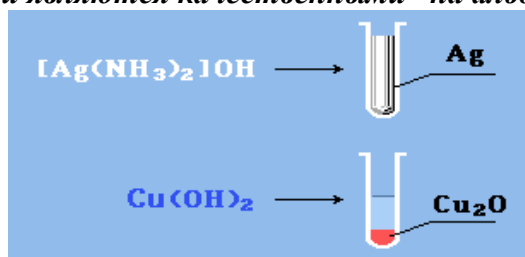
### 3. Реакция восстановления альдегидами реактива Фелинга

Реакционную смесь нагревают. При этом раствор сначала окрашивается в зеленый, а затем в желтый цвет, и наконец, выпадает оксид меди (I) красного цвета:



4. Цветная реакция на альдегиды с фуксисернистой кислотой: наблюдается постепенное появление красно-фиолетовой окраски. Если к смеси муравьиного альдегида с фуксинсернистой кислотой прибавлять концентрированную соляную кислоту, то появляется характерная синяя окраска. В смеси изовалерианового альдегида с фуксинсернистой кислотой под влиянием соляной кислоты окраска сравнительно быстро исчезает.

*Данные реакции являются качественными\* на альдегидную группу.*



### 5. Сравнение свойств альдегидов и кетонов

Как альдегиды, так и кетоны могут присоединять водород, синильную кислоту, магниорганические соединения, гидросульфит натрия. С гидросиламином и фенилгидразином альдегиды и кетоны реагируют с образованием оксимов и фенилгидразонов; при действии пяти хлористого фосфора атом кислорода в молекулах альдегидов и кетонов замещается двумя атомами хлора.

Однако между альдегидами и кетонами имеются и существенные различия. Так, в отличие от альдегидов кетоны **не** окрашивают бесцветный раствор фуксинсернистой кислоты, в мягких условиях не конденсируются под действием щелочей, за редкими исключениями, и дают со спиртами ацетали только в присутствии кислот Льюиса. Из кетонов с гидросульфитом натрия реагируют только те, которые содержат одну метильную или две метиленовые группы в непосредственном соседстве с карбонилем.

Окисляются кетоны труднее, чем альдегиды, причем при их окислении происходит разрушение молекулы, труднее для кетонов протекают и реакции конденсации.

Применение альдегидов и кетонов

Метаналь (муравьиный альдегид)  $\text{CH}_2=\text{O}$

получение фенолформальдегидных смол;

получение мочевино-формальдегидных (карбамидных) смол;

полиоксиметиленовые полимеры;

синтез лекарственных средств (уротропин);

дезинфицирующее средство;

консервант биологических препаратов (благодаря способности свертывать белок).

Этаналь (уксусный альдегид, ацетальдегид)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$

производство уксусной кислоты;

органический синтез.

Ацетон  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$

растворитель лаков, красок, ацетатов целлюлозы;

сырье для синтеза различных органических веществ.

## ЛЕКЦИЯ №5 “Карбоновые кислоты”

### План

1. Классификация карбоновых кислот. Гомологический ряд предельных одноосновных кислот.
2. Электронное строение карбоксильной группы.
3. Методы получения кислот окислением альдегидов, спиртов, из галогенпроизводных, нитрилов.
4. Химические свойства карбоновых кислот.

### 1.Классификация карбоновых кислот.

#### Гомологический ряд предельных одноосновных кислот.

**Карбоновые кислоты** – органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп –COOH. Систематические названия кислот даются по названию соответствующего углеводорода с добавлением суффикса **-овая** и слова «кислота». Часто используются также тривиальные названия:

HCOOH – метановая, муравьиная;

CH<sub>3</sub>COOH – этановая, уксусная;

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH – пропановая, пропионовая;

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOH – бутановая, масляная;

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>COOH – пentanовая, валерьяновая;

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>COOH – гексановая, капроновая;

C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COOH – пальмитиновая;

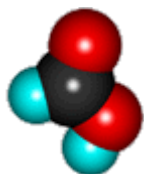
C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH – стеариновая.

Карбоновые кислоты классифицируют по двум структурным признакам.

По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются:

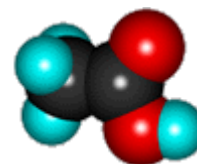
на одноосновные (монокарбоновые).

Например:



**H-COOH**  
Муравьиная  
кислота

**CH<sub>3</sub>-COOH**  
Уксусная  
кислота



многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т. д.).

**HOOC-CH<sub>2</sub>-COOH**  
Малоновая  
кислота

**CH<sub>2</sub>-COOH**  
HO-C-COOH  
CH<sub>2</sub>-COOH  
Лимонная  
кислота

По характеру углеводородного радикала различают кислоты:

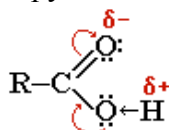
предельные (например, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH);

непредельные (CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>COOH);

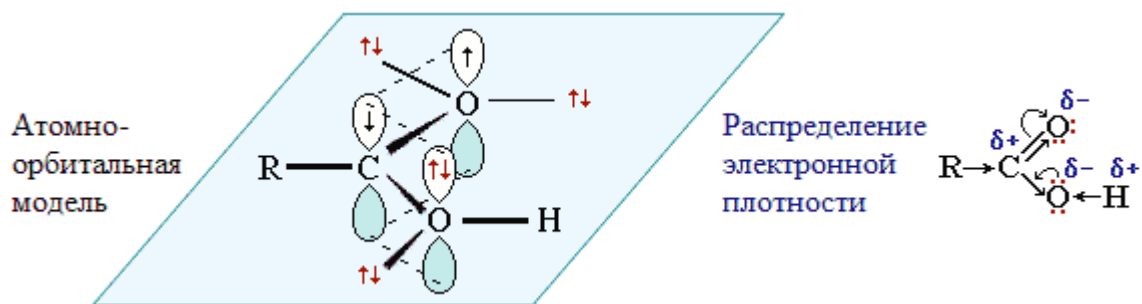
ароматические (RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH).

### 2.Электронное строение карбоксильной группы

Карбоксильная группа сочетает в себе две функциональные группы – карбонил и гидроксил, взаимно влияющие друг на друга. Это влияние передается по системе сопряжения sp<sup>2</sup>-атомов O–C–O. Карбоксильная группа содержит две функциональные группы – карбонил >C=O и гидроксил -OH, непосредственно связанные друг с другом.



Электронное строение группы –COOH придает карбоновым кислотам характерные химические и физические свойства. Смещение электронной плотности к карбонильному атому кислорода вызывает дополнительную (по сравнению со спиртами и фенолами) поляризацию связи O–H, что определяет подвижность водородного атома (кислотные свойства).



Пониженная электронная плотность ( $\delta^+$ ) на атоме углерода в карбоксильной группе обуславливает возможность реакций нуклеофильного замещения группы -OH. Группа -COOH за счет положительного заряда на атоме углерода снижает электронную плотность на связанном с ней углеводородном радикале, т.е. является по отношению к нему электроноакцепторным заместителем. В случае предельных кислот карбоксильная группа проявляет -I-эффект, а в непредельных (например,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ) и ароматических ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$ ) – I и -M-эффекты.

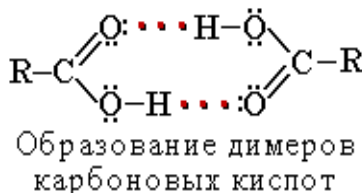
Карбоксильная группа, являясь электроноакцептором, вызывает дополнительную поляризацию связи C–H в соседнем ( $\alpha$ -) положении и увеличивает подвижность  $\alpha$ -водородного атома в реакциях замещения по углеводородному радикалу.

Кислотные свойства карбоновых кислот обусловлены смещением электронной плотности к карбонильному кислороду и вызванной этим дополнительной (по сравнению со спиртами) поляризацией связи O–H.

В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют на ионы:



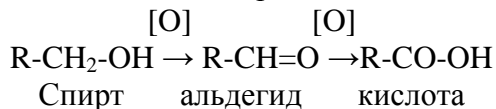
Растворимость в воде и высокие температуры кипения кислот обусловлены образованием межмолекулярных водородных связей.



С увеличением молекулярной массы растворимость кислот в воде уменьшается.

#### 4. Методы получения кислот окислением альдегидов, спиртов, из галогенпроизводных, нитрилов.

Способы получения. 1. Окисление альдегидов и первичных спиртов – общий способ получения карбоновых кислот. В качестве окислителей применяются  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .



2 Другой общий способ – гидролиз галогензамещенных углеводородов, содержащих три атома галогена у одного атома углерода. При этом образуются спирты, содержащие группы OH у одного атома углерода – такие спирты неустойчивы и отщепляют воду с образованием карбоновой кислоты:

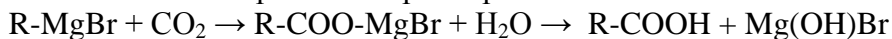


3. Получение карбоновых кислот из цианидов (нитрилов) – это важный способ, позволяющий наращивать углеродную цепь при получении исходного цианида. Дополнительный атом углерода вводят в состав молекулы, используя реакцию замещения галогена в молекуле галогенуглеводорода цианидом натрия, например:  $\text{CH}_3\text{-Br} + \text{NaCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CN} + \text{NaBr}$ .

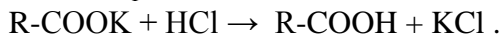
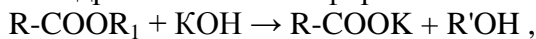
Образующийся нитрил уксусной кислоты (метилцианид) при нагревании легко гидролизуется с образованием ацетата аммония:  $\text{CH}_3\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4$ .

При подкислении раствора выделяется кислота:  $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ .

4. Использование реактива Гриньяра по схеме:



5. Гидролиз сложных эфиров:



6. Гидролиз ангидридов кислот:

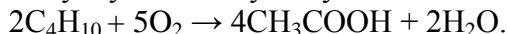


7. Для отдельных кислот существуют специфические способы получения.

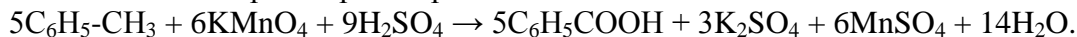
Муравьиную кислоту получают нагреванием оксида углерода (II) с порошкообразным гидроксидом натрия под давлением и обработкой полученного формиата натрия сильной кислотой:



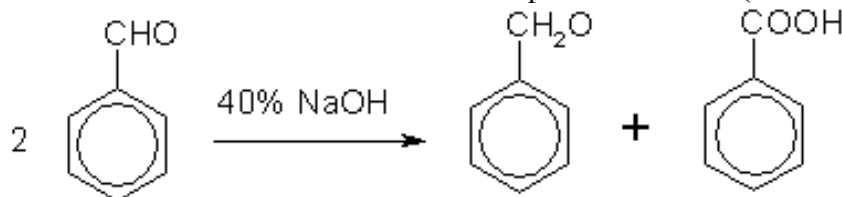
Уксусную кислоту получают каталитическим окислением бутана кислородом воздуха:



Для получения бензойной кислоты можно использовать окисление монозамещенных гомологов бензола кислым раствором перманганата калия:



Кроме того, бензойную кислоту можно получить из бензальдегида с помощью реакции Канниццаро. В этой реакции бензальдегид обрабатывают 40 – 60%-ным раствором гидроксида натрия при комнатной температуре. Одновременное окисление и восстановление приводит к образованию бензойной кислоты и соответственно фенолметанола (бензилового спирта):

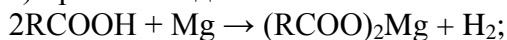


### 5. Химические свойства карбоновых кислот.

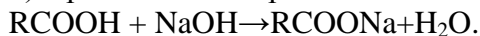
Карбоновые кислоты проявляют высокую реакционную способность. Они вступают в реакции с различными веществами и образуют разнообразные соединения, среди которых большое значение имеют функциональные производные, т. е. соединения, полученные в результате реакций по карбоксильной группе.

1. Образование солей;

а) при взаимодействии с металлами:



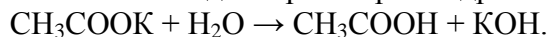
б) в реакциях с гидроксидами металлов:



в)  $\text{RCOOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ .

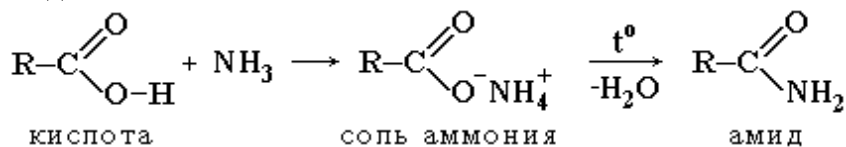
Карбоновые кислоты – слабые, поэтому сильные минеральные кислоты вытесняют их из соответствующих солей:  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$ .

Соли карбоновых кислот в водных растворах гидролизуются:

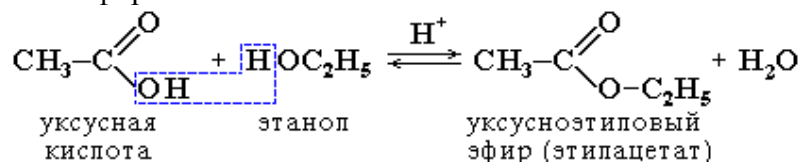


Отличие карбоновых кислот от минеральных заключается в возможности образования ряда функциональных производных.  $\text{RCOOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ .

2. Образование амидов:

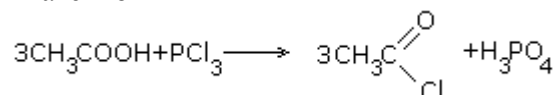


3. Образование сложных эфиров R'-COOR":



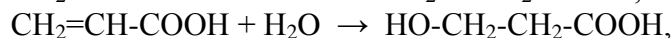
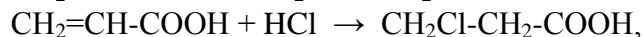
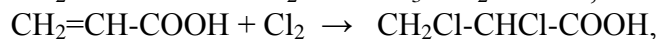
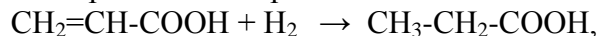
4. Взаимодействие с солями:  $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CaCO}_3 \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

5. Действие галогенирующих агентов



6. Галогенирование кислот:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{BrCOOH} + \text{HBr}$

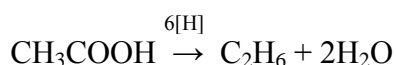
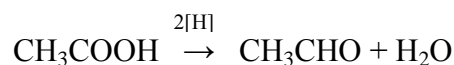
7. Непредельные карбоновые кислоты способны к реакциям присоединения:



Две последние реакции протекают против правила Марковникова.

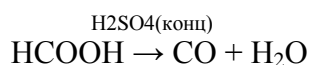
7. Окислительно-восстановительные реакции карбоновых кислот.

Карбоновые кислоты при действии восстановителей в присутствии катализаторов способны превращаться в альдегиды, спирты и даже углеводороды:

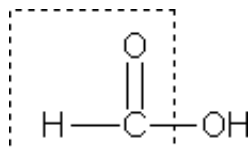


Насыщенные карбоновые кислоты устойчивы к действию концентрированных серной и азотной кислот.

8. Исключение составляет муравьиная кислота:



Муравьиная кислота HCOOH отличается рядом особенностей, поскольку в ее составе есть альдегидная группа:

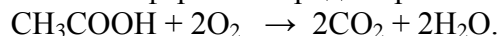


Муравьиная кислота – сильный восстановитель и легко окисляется до CO<sub>2</sub>. Она дает реакцию "серебряного зеркала":  $\text{HCOOH} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow 2\text{Ag} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,

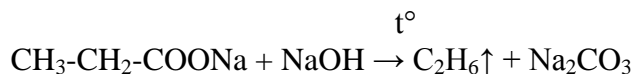
или в упрощенном виде:  $\text{HCOOH} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Кроме того, муравьиная кислота окисляется хлором:  $\text{HCOOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$ .

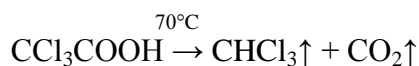
9. В атмосфере кислорода карбоновые кислоты окисляются до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O:



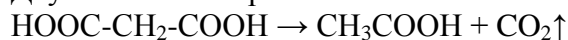
10. Реакции декарбоксирирования. Насыщенные незамещенные монокарбоновые кислоты из-за большой прочности связи C—C при нагревании декарбоксилируются с трудом. Для этого необходимо сплавление соли щелочного металла карбоновой кислоты со щелочью:



11. Появление электронодонорных заместителей в углеводородном радикале способствует реакции декарбоксилирования:



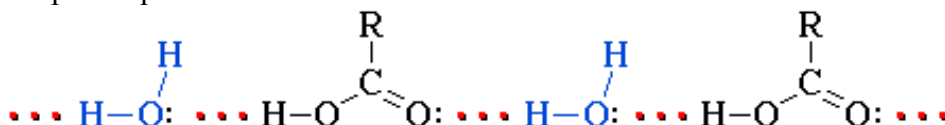
Двухосновные карбоновые кислоты легко отщепляют  $\text{CO}_2$  при нагревании:



Вследствие ассоциации молекул карбоновые кислоты имеют высокие температуры кипения и плавления. При нормальных условиях они существуют в жидком или твёрдом состоянии.

Например, простейший представитель – муравьиная кислота  $\text{HCOOH}$  – бесцветная жидкость с т. кип.  $101^\circ\text{C}$ , а чистая безводная уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при охлаждении до  $16,8^\circ\text{C}$  превращается в прозрачные кристаллы, напоминающие лед (отсюда ее название ледяная кислота). Простейшая ароматическая кислота – бензойная  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (т. пл.  $122,4^\circ\text{C}$ ) – легко возгоняется, т.е. переходит в газообразное состояние, минуя жидкое. При охлаждении её пары сублимируются в кристаллы. Это свойство используется для очистки вещества от примесей.

Растворимость карбоновых кислот в воде обусловлена образованием межмолекулярных водородных связей с растворителем:



Низшие гомологи  $\text{C}_1\text{-C}_3$  смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением углеводородного радикала растворимость кислот в воде уменьшается. Высшие кислоты, например, пальмитиновая  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  и стеариновая  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  – бесцветные твердые вещества, не растворимые в воде.

#### Применение карбоновых кислот

Муравьиная кислота применяется в качестве восстановителя, в медицине – муравьиный спирт (1,25% спиртовой раствор муравьиной кислоты).

Уксусная кислота применяется для синтеза красителей, медицинских препаратов, сложных эфиров, при производстве ацетатных волокон. В домашнем хозяйстве – как вкусовое и консервирующее вещество.

Амиды кислот играют важную роль в природе. Молекулы природных пептидов и белков построены из  $\alpha$ -аминокислот с участием амидных групп – пептидных связей.

### ЛЕКЦИЯ № 6 “ Липиды ”

#### План

1. Липиды. Определение. Классификация.
2. Жиры. Состав и строение. Классификация жиров.
3. Химические свойства; омыление, гидрогенизация. Прогоркание жиров.
4. Значение жиров. Олифа, сиккативы, мыла. Детергенты.
5. Сложные липиды. Фосфатиды: лецитины и кефалины. Состав и строение. Биологическое значение.

#### 1. Липиды. Определение. Классификация.

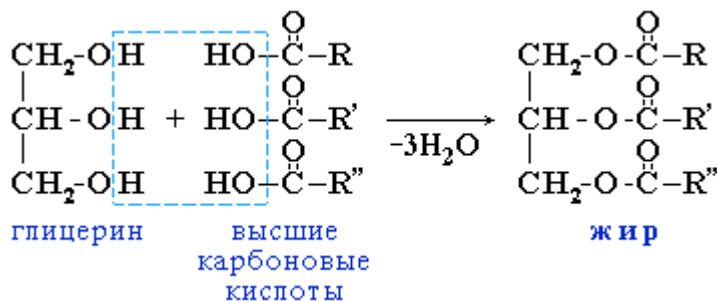
**Липиды** – это большая и разнородная группа природных соединений, объединяемых общим свойством – практической их нерастворимостью в воде и хорошей растворимостью в органических растворителях. Липиды в зависимости от способности к гидролизу разделяют на *омыляемые* и *неомыляемые*.

**Омыляемые липиды** подразделяют на *простые* и *сложные*. Простые липиды при гидролизе образуют два компонента: спирты и карбоновые кислоты. К простым омыляемым липидам относят *жиры* и *воски*. К сложным липидам относят *фосфолипиды*, *сфинголипиды* и *гликолипиды*, которые при гидролизе образуют три и более компонента.

**Неомыляемые липиды**, выполняющие в организме роль низкомолекулярных биорегуляторов, включают *стероиды, жирорастворимые витамины и простагландины*.

## 2. Жиры. Состав и строение. Классификация жиров

Природные животные и растительные жиры представляют собой триацилглицерины, т. е. сложные эфиры глицерина и высших прямоцепочечных (жирных) карбоновых кислот общей формулы

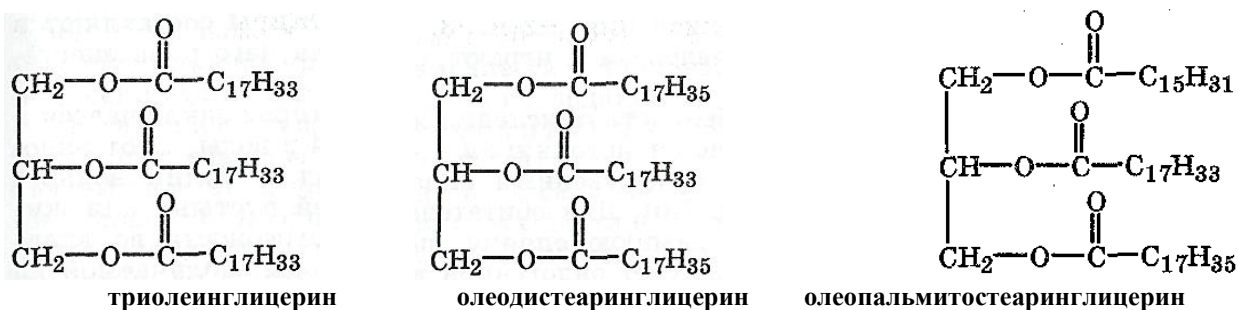


где R, R', R'' - углеводородные радикалы

Поскольку во всех природных жирах спирт один и тот же - глицерин, то наблюдаемые различия между жирами обусловлены исключительно строением их жирных кислот. В триацилглицеринах животного происхождения преобладают остатки насыщенных кислот, поэтому животные жиры, как правило, твердые. Растительные жиры содержат в основном остатки ненасыщенных кислот, из-за чего они, как правило, жидкие, и их называют маслами. Число углеродных атомов в природных жирных кислотах колеблется от 4 до 22, но чаще встречаются кислоты с 16 или 18 углеродными атомами. Среди насыщенных кислот это пальмитиновая (C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>COOH) и стеариновая (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH) кислоты, а ненасыщенные кислоты в основном представлены олеиновой (C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH), линолевой (C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>COOH) и линоленовой (C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>COOH) кислотами.

В жире человека, плавящемся при 15°C (в организме он жидкий), содержатся в основном кислоты (%): пальмитиновая 25, стеариновая 8, олеиновая 50 и линолевая 10. Однако жиры, выделенные из разных органов человека, имеют разный состав. Так, в подкожной жировой клетчатке больше остатков насыщенных кислот, а в жирах печени - ненасыщенных жирных кислот.

Триацилглицерины могут содержать или только один, или два разных, или три разных ацильных остатка:



В большинстве жиров ацильные остатки распределены по "принципу равномерного распределения". Например, масло какао, содержащее ацильные остатки пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот примерно в равном молярном соотношении, состоит в большей степени (55 %) из олеопальмитостеарина, тогда как трипальмитин, тристеарин и триолеин содержатся в нем в незначительных количествах. В животных и растительных маслах положение 2 (среднее) обычно занято ацильными остатками ненасыщенных кислот.

**Физико-химические свойства жиров.** Природные жиры представляют собой сложные смеси смешанных триацилглицеридов, находящихся в разных полиморфных кристаллических формах, поэтому они плавятся не при определенной температуре, а в температурном интервале. Для характеристики жиров наряду с температурой плавления часто используется температура застывания, которая всегда ниже и тоже имеет температурный интервал. Основные фрагменты молекул жиров содержат много неполярных (C-C) и малополярных (C-H) связей, из-за чего у их

молекул в целом значительно преобладают гидрофобные (липофильные) свойства. Поэтому жиры хорошо растворимы в органических растворителях, таких как бензин, эфир, хлороформ, а масла используются для растворения пахучих веществ в парфюмерии. неполярная природа жиров служит причиной их низкой электро- и теплопроводности. Поэтому жиры для многих живых организмов служат защитой, как от охлаждения, так и от перегрева. Жиры практически нерастворимы в воде, однако в присутствии таких поверхностно-активных веществ, как желчные кислоты, белки, мыла, шампуни, они могут образовывать устойчивые эмульсии в воде. На этом основано усвоение жиров в организме и моющее действие растворов ПАВ. Устойчивой, сложной (эмульсия и суспензия) природной дисперсной системой является молоко, в котором частички жидких и твердых жиров стабилизированы белками.

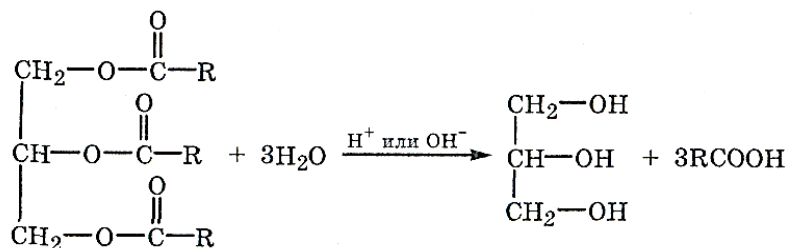
При окислении жиров в организме выделяется 39 кДж на 1 г жира, что более чем в 2 раза превосходит тепловой эффект окисления углеводов или белков. Это связано с тем, что в жирах большинство углеродных атомов имеют более отрицательную степень окисления: -2 и -3. Жиры составляют в норме до 20 % массы человека и играют для него роль энергетических ресурсов.

Другая важная особенность окисления жиров заключается в том, что 1 г жира является источником 1,4 г воды. Этот эндогенный источник дает существенный вклад в общий водный баланс организма. Для обитателей пустынь или животных, впадающих в зимнюю спячку, потребность во влаге часто удовлетворяется за счет эндогенной воды, получаемой из жира.

### 3. Химические свойства; омыление, гидрогенизация. Прогоркание жиров.

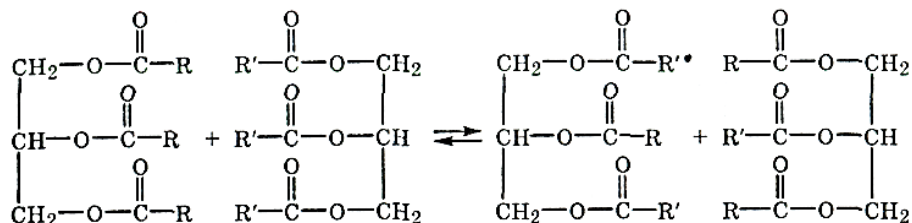
Среди реакций жиров особое значение имеет гидролиз. С его помощью получают ценные продукты: глицерин, жирные кислоты, их соли (мыла), а также устанавливают состав жиров. Гидролиз - первая химическая стадия метаболизма жиров в организме.

**Гидролиз жиров.** Гидролиз жиров является реакцией нуклеофильного замещения, осуществляемой при их нагревании с водой в присутствии кислот или щелочей:



Щелочной гидролиз называется омылением, так как при нем образуются мыла - соли жирных кислот. В организме гидролиз жиров происходит под действием ферментов *липаз*. Гидролитический распад животных жиров и жиров зерна, крупы, муки и других жиросодержащих продуктов под действием ферментов или микроорганизмов является одной из причин ухудшения их качества при хранении и порчи. Этот процесс особенно ускоряется с повышением влажности продуктов и при условиях, способствующих их окислению.

**Трансацилирование жиров (перезэтерификация).** Триацилглицериды в присутствии катализаторов ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ) и ферментов способны к обмену ацилами:

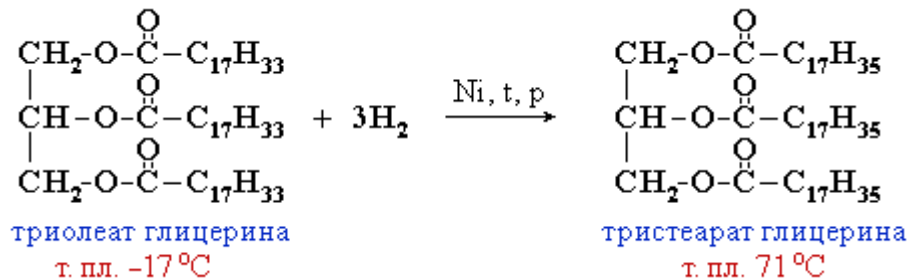


Межмолекулярное и внутримолекулярное трансацилирование приводит к изменению свойств масел и жиров. Поэтому данная реакция широко применяется в пищевой промышленности для получения пищевых жиров с заданными свойствами.

**Реакция присоединения.** Жиры, содержащие остатки непредельных кислот, легко присоединяют по двойным связям галогены, воду и аммиак. На присоединении иода по кратным связям основано определение йодного числа, являющегося мерой ненасыщенности жира или масла.



Жидкие жиры превращают в твердые путем реакции гидрогенизации (каталитического гидрирования). При этом водород присоединяется по двойной связи, содержащейся в углеводородном радикале молекул масел.



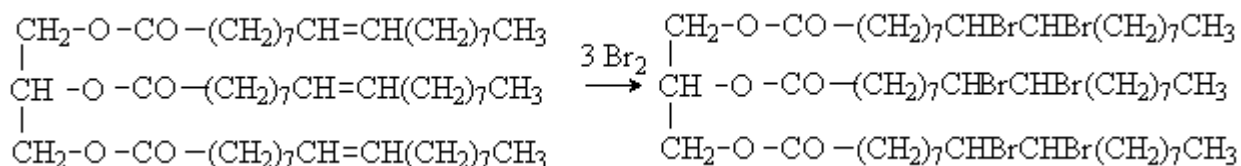
Продукт гидрогенизации масел – твердый жир (искусственное сало, саломас). Маргарин – пищевой жир, состоит из смеси гидрогенизированных масел (подсолнечного, кукурузного, хлопкового и др.), животных жиров, молока и вкусовых добавок (соли, сахара, витаминов и др.).

В условиях процесса гидрогенизации масел (высокая температура, металлический катализатор) происходит изомеризация части кислотных остатков, содержащих цис-связи C=C, в более устойчивые транс-изомеры. Повышенное содержание в маргарине (особенно, в дешевых сортах) остатков транс-ненасыщенных кислот увеличивает опасность атеросклероза, сердечно-сосудистых и других заболеваний.

В связи с тем, что твердых жиров не хватает для пищевых и технических целей, большое промышленное значение приобрела реакция каталитического гидрирования двойных связей в более дешевых жидких жирах. При этом жидкие ненасыщенные жиры переходят в твердые, так как становятся насыщенными. Процесс протекает в присутствии никелевого катализатора при температуре 160-200 °С и давлении водорода 2-15 ат. Получаемые продукты гидрирования называются *салолин* или *саломас*, они используются для изготовления маргарина путем их эмульгирования в молоке с добавками веществ, придающих маргарину вкус и запах сливочного масла.

По реакции переэтерификации получают смеси сложных эфиров жирных кислот, которые в отличие от самих кислот легко летучи и могут быть разделены путем перегонки или газожидкостной хроматографии. Далее путем гидролиза их превращают в индивидуальные карбоновые кислоты или используют в виде эфиров, например, в качестве лекарственных препаратов, восполняющих недостаток незаменимых жирных кислот в организме (лекарственный препарат линетол).

Триацилглицериды, содержащие остатки ненасыщенных жирных кислот, вступают в реакции присоединения по двойной связи.



Реакция присоединения галогенов используется для определения содержания остатков ненасыщенных кислот в жирах. Количественной характеристикой степени ненасыщенности жиров служит иодное число – количество иода (в г), которое могут поглотить 100 г жира. У животных жиров иодное число меньше 70, у растительных масел больше 70.

**Реакция окисления.** Жиры и масла, особенно содержащие ацильные остатки ненасыщенных жирных кислот, окисляются кислородом воздуха по свободнорадикальному механизму. Первыми продуктами окисления являются разнообразные по строению пероксиды и гидропероксиды. Эти нестойкие продукты превращаются во вторичные продукты окисления: спирты, альдегиды, кетоны и кислоты с углеродной цепочкой различной длины. Повышение температуры, влажности и воздействие света ускоряют процесс пероксидного окисления липидов. Накопление про-

дуктов окисления в жирах и маслах приводит к снижению их пищевой ценности, а некоторые продукты окисления оказывают вредное воздействие на организм. Этот процесс называют **окислительным прогорканием**. Для предотвращения или замедления процесса окисления жиров к ним добавляют антиоксиданты на основе алкилзамещенных фенолов или гидрохинонов, которые, являясь восстановителями, служат ловушками для радикальных частиц активных форм кислорода.

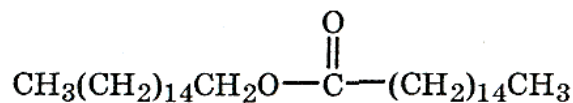
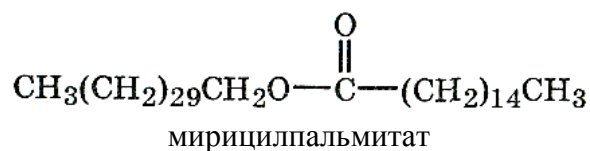
**Полимеризация масел.** Весьма важными с позиции образования защитных пленок являются реакции автоокисления, сопровождаемые полимеризацией масел. По этому признаку растительные масла делятся на три категории: высыхающие (йодное число более 150), полувысыхающие (90-150) и невысыхающие (ниже 90).

Основной характерной чертой высыхающих масел (льняное, тунговое) является высокое содержание в них ацильных остатков непредельных кислот с двумя или тремя двойными связями. Эти масла, содержащие  $\text{CH}_2$ -группу между двумя двойными связями, очень легко образуют радикалы и, подвергаясь автоокислению, полимеризуются с образованием эластичных блестящих прочных пленок, нерастворимых в органических растворителях и устойчивых к внешним воздействиям. На этом основано использование таких масел для приготовления лаков, красок и олифы.

Полувысыхающими маслами являются подсолнечное и хлопковое, в которых содержание линолевой кислоты достигает 50 %, а невысыхающими - масла типа оливкового (линолевой кислоты не более 15-20 %).

**Воски.** Природные воски - это сложные смеси эфиров одноатомных первичных высших прямоцепочечных алифатических спиртов и высших прямоцепочечных насыщенных и ненасыщенных одноосновных карбоновых кислот. Причем и кислоты, и спирты обычно содержат четное число углеродных атомов ( $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{36}$ )-Кроме того, воски всегда еще содержат свободные кислоты и спирты, а часто и высшие углеводороды. Сложные эфиры восков омылению подвергаются труднее, чем жиры. Они также растворимы в обычных растворителях для жиров. В воде воски нерастворимы. Температуры плавления большинства восков лежат в интервале 40-90 °С, и их можно формовать при нагревании.

Воски подразделяются на растительные и животные. У растений 80 % от всех липидов составляют воски. Растительные воски обычно содержат, помимо эфиров с большой молекулярной массой, еще и значительное количество насыщенных углеводородов. Примером животных восков служит пчелиный воск, содержащий кроме высших эфиров 15 % высших карбоновых кислот  $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{36}$  и 12-17 % высших углеводородов ( $\text{C}_{21}$ - $\text{C}_{35}$ )- Широкое применение находит содержащийся в черепной полости кашалота спермацет, главными компонентами которого являются *мирицилпальмитат* и *цетилпальмитат*:



цетилпальмитат

Овечью шерсть покрывает ланолин, представляющий сложную смесь различных восков, кислот и спиртов.

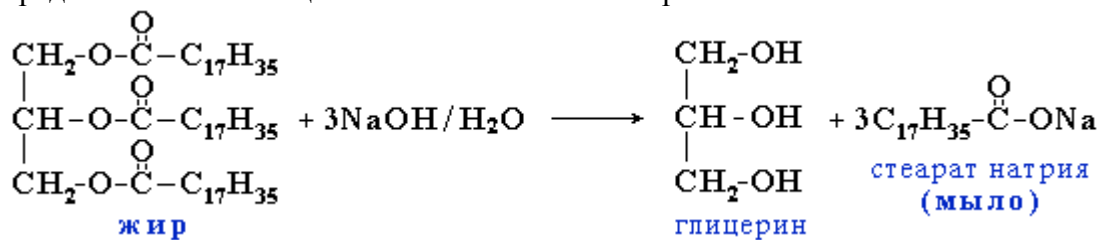
#### 4. Значение жиров. Олифа, сиккативы, мыла. Детергенты.

Покрывая тонким слоем листья, стебли, плоды, воски защищают растения от вредителей и болезней, а также от лишней потери воды. Растительные воски применяются в фармакологии, косметике, а также в технике и в быту, например как консерванты для автомобильных кузовов, для натирки полов.

Ланолин, в отличие от других восков, образует устойчивые эмульсии с водой, взятой в количестве, превышающем массу воска в 1,8-2 раза. Животные воски используются в фармакологии и косметике для приготовления различных кремов и мазей, а также для изготовления кремов для обуви.

Омыление жиров с помощью едкого натра или едкого кали проводится главным образом при получении мыла.

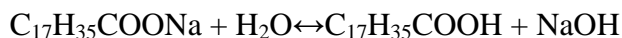
Мыла представляют собой щелочные соли высших жирных кислот:



В промышленности в качестве исходных веществ для их получения применяются животные жиры (сало низких сортов), хлопковое, пальмовое, кокосовое масла, гидрогенизированные жиры. При нагревании их с едким натром образуется густой раствор («мыльный клей»), содержащий глицерин и соли жирных кислот. Затем к еще горячей жидкости прибавляют поваренную соль-«высаливают» натриевое мыло.

Натриевые мыла после застывания представляют собой твердую массу и называются *ядровыми мылами*. Мягкие, или жидкие, мыла являются обычно калиевыми мылами. Их получают из менее ценных жиров (льняного, конопляного масла, ворвани) путем омыления едким кали, но при этом не производят технически слишком дорогого выделения калиевых солей жирных кислот, в результате чего калиевые мыла содержат еще воду и глицерин.

Все мыла, являясь щелочными солями слабых кислот, в воде частично гидролизуются с образованием свободной жирной кислоты и гидроокиси щелочного металла, поэтому их растворы имеют щелочную реакцию:



При добавлении натриевого мыла к жесткой воде ионы кальция и магния замещают ионы натрия, образуя нерастворимые и поэтому не обладающие моющим действием кальциевые и магниевые мыла. Поэтому моющая способность мыла в жесткой воде значительно снижается. В продаже под различными названиями имеются **моющие средства (детергенты), заменители мыл**, представляющие собой, например, смесь натриевых солей эфиров серной кислоты и высших спиртов (главным образом лаурилового и цетилового):  $\text{R}-\text{OSO}_3\text{Na}$ , где R -от  $\text{C}_{10}$  до  $\text{C}_{16}$ . Эти соединения (а также часто применяемые для этих целей алкансульфонаты  $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$ , где R -от  $\text{C}_{10}$  до  $\text{C}_{16}$ ) можно использовать и в жесткой воде, так как они не образуют нерастворимых соединений с кальцием и магнием; они не обладают сильными щелочными свойствами и поэтому не повреждают тканей. Значительные количества детергентов употребляются при флотации руд и в других отраслях промышленности, все детергенты и мыла относятся к классу поверхностно-активных соединений.

Мыла и детергенты представляют собой эмульгирующие вещества, превращающие смесь масла и воды в устойчивую эмульсию. Моющая способность мыл и детергентов зависит от их эмульгирующих свойств, а также от способности понижать поверхностное натяжение. Благодаря эмульгированию находящиеся на коже или на одежде жиры и масла, впитывающие в себя грязь, можно удалить водой. Дестабилизация или стабилизация масляно-водных эмульсий мылами и детергентами называется *детергенцией*.

Углеводородная часть молекулы мыла, или «хвост», имеет тенденцию растворяться в капле масла, в то время как карбоксильная группа; или «голова», притягивается к водной фазе. Вследствие этого поверхность каждой капли масла приобретает отрицательный заряд и стремится оттолкнуться от других таких же капель масла, что приводит к образованию устойчивой эмульсии.


Молекула любого детергента должна иметь гидрофильную группу, подобную карбоксильной группе, и длинную углеводородную цепь. В зависимости от природы и заряда гидрофильной

группы различают анионные и катионные детергенты. Свойства мыла или детергента заметно изменяются и в зависимости от природы противоположно заряженного иона, свободно перемещающегося в водной среде.

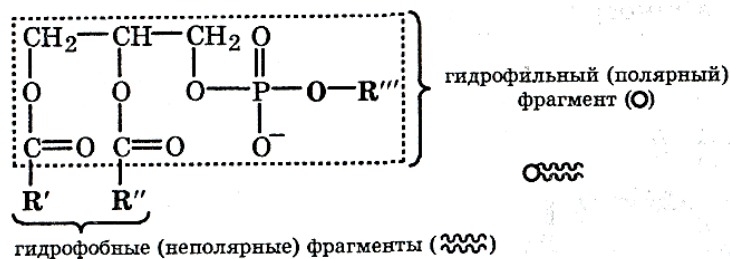
Производство детергентов непрерывно растет, а доля мыл в производстве моющих и чистящих средств постоянно сокращается. Это позволит высвободить значительное количество низкокачественных жиров для питания сельскохозяйственных животных.

### 5. Сложные липиды. Фосфатиды: лецитины и кефалины.

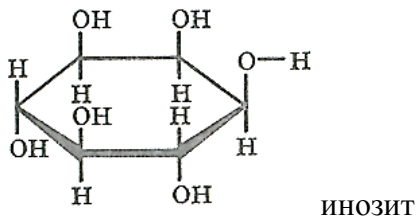
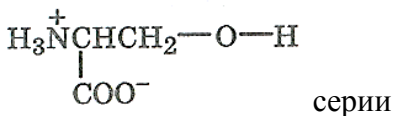
#### Состав и строение. Биологическое значение.

Омыляемые сложные липиды подразделяют на *фосфолипиды*, *сфинголипиды* и *гликолипиды*. Молекулы этих соединений, в отличие от молекул жиров, имеют достаточно мощный гидрофильный (полярный) фрагмент, содержащий глицерин, производные фосфорной кислоты или углеводов, и два липофильных (неполярных) фрагмента - углеводородные радикалы. Это эффективные поверхностно-активные вещества, имеющие одновременно сродство и к жирам, и к воде. Эти соединения являются структурными компонентами биологических мембран, их изображают .

**Фосфолипиды.** В природных фосфолипидах, являющихся производными фосфатидовых кислот, в положении 1 глицеринового остатка обычно находится ацильный остаток R'C(O)—насыщенной жирной кислоты, в положении 2 - остаток R''C(O)—ненасыщенной жирной кислоты, а в положении 3 - остаток фосфорной кислоты, этерифицированный содержащими спиртовую группу природными биосубстратами R'''—O—H:



где R'''—O—H:



Природными фосфолипидами являются *фосфатидилэтаноламин* (кефалин), *фосфатидилхолин* (лецитин), *фосфатидилсерин* и *фосфатидилинозит*. В условиях живого организма ионогенные группировки этих соединений ионизированы.

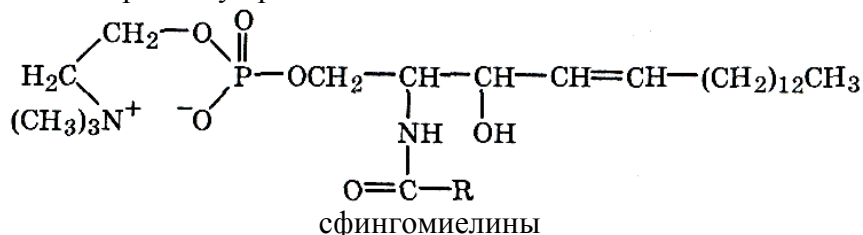
Фосфолипиды составляют основу липидного бислоя биологических мембран. В результате межмолекулярных взаимодействий, удерживающих друг возле друга углеводородные радикалы, образуется внутренний липофильный (гидрофобный) слой мембраны. Гидрофильные фрагменты, расположенные на внешней поверхности мембраны, образуют гидрофильный слой.

Сфинголипиды – структурные аналоги фосфолипидов, содержащие вместо глицерина *сфингозин* - ненасыщенный длинноцепочечный двухатомный аминоспирт. Наиболее распространенными сфинголипидами являются *церамиды* и *сфингомиелины*.



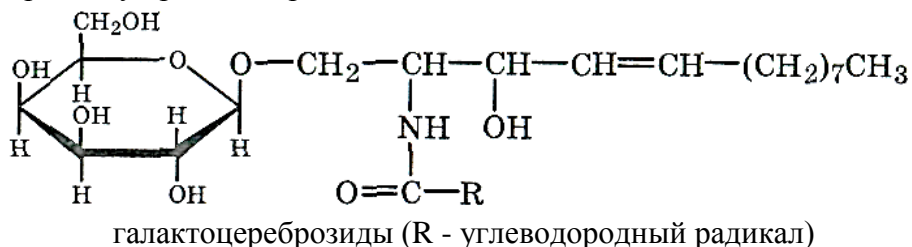
Церамиды - это N-ацильные производные сфингозина, в котором аминогруппа ацилирована высшими жирными кислотами.

Сфингомиелины - это производные церамидов, содержащие фосфорилхолиновую группировку, присоединенную по гидроксилу при С-1:



Сфинголипиды характеризуются большей устойчивостью к действию окислителей, чем фосфолипиды. Они нерастворимы в эфире, что используется при отделении их от фосфолипидов. Сфинголипиды также являются компонентами биомембран.

**Гликолипиды** включают углеводные остатки *глюкозы, галактозы и олигосахаридов*, присоединенные по гидроксилу при С-1 церамидов.

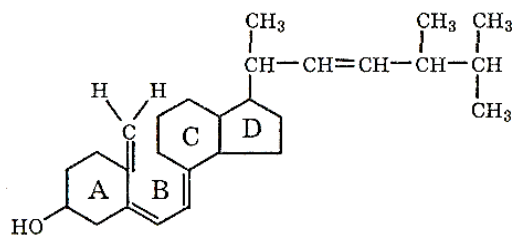


Гликолипиды впервые были выделены из серого вещества мозга. Они входят в состав миелиновой оболочки нервных волокон, регулируют рост клеток, являются маркерами трансформации нормальных клеток в раковые, взаимодействуют с белковыми токсинами и выполняют ряд других важнейших функций.

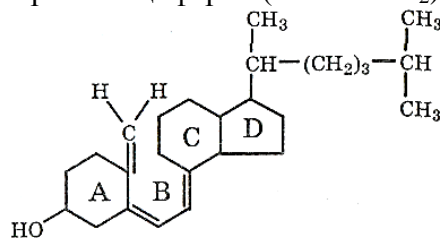
Молекулы всех рассмотренных омыляемых сложных липидов анизометричны не только из-за вытянутой палочкообразной формы, но и потому, что они дифильны. Поэтому данные соединения могут находиться в жидкокристаллическом состоянии благодаря термотропии и лиотропии, что расширяет многообразие их биологических и физиологических функций. Именно этим объясняются и жидкокристаллические свойства, характерные для клеточных биомембран.

**Жирорастворимые витамины.** Витаминами называют низкомолекулярные органические вещества, наличие которых в незначительных количествах необходимо для нормальной жизнедеятельности организма. Роль витаминов заключается в том, что они являются составной частью многих ферментов, а иногда - гормонов. Витамины делят на две большие группы - водорастворимые и жирорастворимые. Рассмотрение жирорастворимых витаминов начнем с витаминов группы D, которые образуются из стероидов.

Витамины группы D образуются в коже млекопитающих из эргостерона и холестерина, в которых под действием солнечного света разрывается связь между атомами С-9 и С-10 кольца В. Наиболее распространены *эргокальциферол* (витамин D<sub>2</sub>) и *холекальциферол* (витамин D<sub>3</sub>):



эргокальциферол (витамин D<sub>2</sub>)

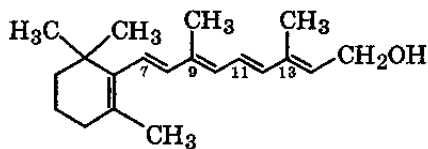


холекальциферол (витамин D<sub>3</sub>)

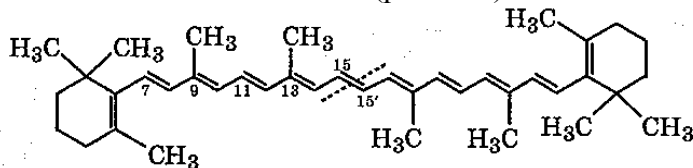
Витамины D малостабильны и быстро разрушаются под действием света, окислителей и минеральных кислот.

Основное количество витаминов D, необходимое человеку, образуется в коже под действием света. При недостаточном образовании витаминов D, особенно в осенне-зимний период, их запасы должны пополняться за счет питания. Источником витаминов D являются рыбий жир, сливочное масло, молоко, желток яйца и печень животных. Витамины D регулируют обмен фосфора и кальция в организме, содействуют всасыванию соответствующих ионов кишечником и формированию костной ткани. При D-авитаминозе развивается рахит, остеопороз и другие болезни костной ткани.

Витамины группы A являются факторами роста. Их недостаток в организме вызывает ослабление зрения, торможение роста, общее истощение и понижение сопротивляемости организма инфекции. Наиболее распространенным считается витамин A<sub>1</sub>, который также называется *ретинолом*. Источником витамина A<sub>1</sub> для человека являются рыбий жир, печень рыб, птиц и животных, желток яйца, сливочное масло, плоды с оранжевой и красной мякотью (морковь, томаты, перец), а также зелень.



витамин A<sub>1</sub> (ретинол)



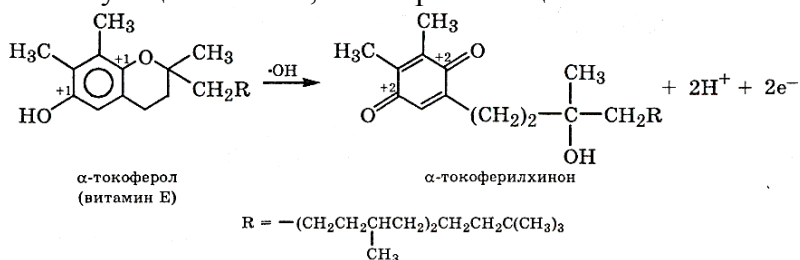
(β-каротин)

В овощах, фруктах, зелени витамин A<sub>1</sub> содержится в виде провитамина β-каротина. Молекула β-каротина в кишечной стенке человека и животных, окисляясь кислородом по двойной межуглеродной связи 15-15', распадается с образованием двух молекул витамина A<sub>1</sub>. Каротин и витамин A<sub>1</sub> являются изопреноидами.

Витамины группы A хорошо растворимы в липофильной части тканей. Они проявляют восстановительные свойства за счет атомов углерода сопряженных двойных связей, выступая антиоксидантами, ограничивающими свободнорадикальное окисление в тканях, и тем самым предотвращают дегенеративные процессы в них.

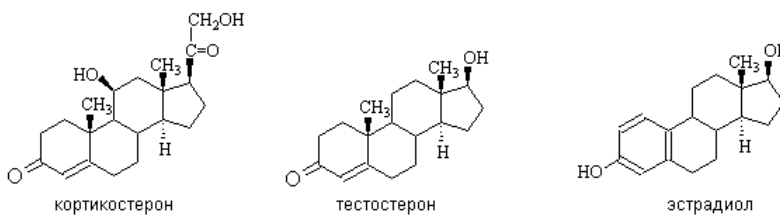
Витамины группы E, так называемые α,β,γ-токоферолы, - полиалкильные производные гидрохинона. Благодаря наличию в их молекулах алкильных группировок, витамины E растворяются в жирах, а за счет гидрохинонового фрагмента выступают восстановителями. Токоферолы

- одни из самых сильных природных антиоксидантов. Реагируя с активными формами кислорода и окисляясь в соответствующие хиноны, они обрывают цепи окисления.



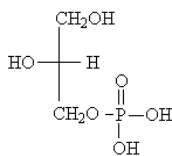
Недостаток витаминов E в организме приводит к нарушению развития плода в организме матери, а также к развитию мышечной дистрофии, дегенерации спинного мозга, к параличу конечностей, т. е. к общему заболеванию организма. В то же время витамины E, функционируя как структурные компоненты биомембран, стабилизируют и защищают их от окисления.

Источником витаминов E для человека являются растительное масло, салат, капуста, зерновые продукты. Таким образом, жирорастворимые витамины A и E, выступая восстановителями, защищают липофильные фрагменты тканей от активных форм кислорода и свободных радикалов.

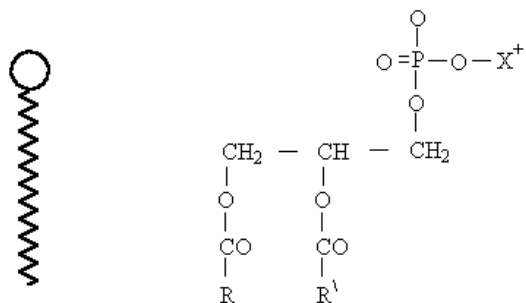


Фосфолипиды – общее название липидов, содержащих остаток фосфорной кислоты. Фосфолипиды – основные липидные компоненты клеточных мембран.

Фосфоглицериды



Основные структурные компоненты, составляющие молекулы фосфоглицеридов, – это глицерин, жирные кислоты, фосфорная кислота, аминокспирты (этаноламин или холин) или аминокислота серин. Их рассматривают как производные L-глицеро-3-фосфата, в котором спиртовые группы этерифицированы жирными кислотами, а остаток фосфорной кислоты образует сложноэфирную связь с аминокспиртом. Общая формула фосфоглицеридов:



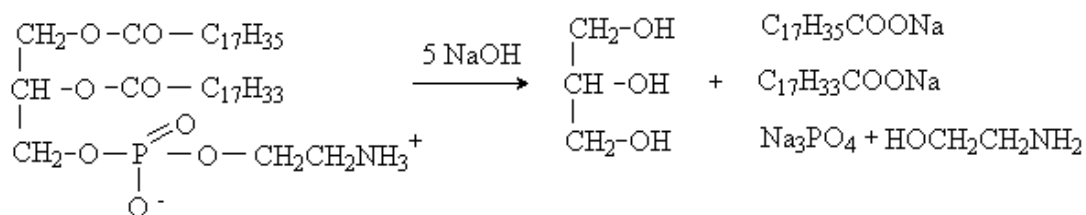
где RCO – остаток насыщенной кислоты;  
R'CO – остаток ненасыщенной кислоты;

X = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> – фосфатидилэтаноламины;

- CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – фосфатидилхолины;

- CH<sub>2</sub>-CH-COO<sup>-</sup> – фосфатидилсерины  
|  
NH<sub>3</sub><sup>+</sup>

При нагревании в кислой и щелочной средах фосфоглицериды гидролизуются, распадаясь на основные структурные компоненты.



Основные структурные компоненты молекул фосфосфинголипидов – сфингозин, жирные кислоты, фосфорная кислота, аминспирты этаноламин или холин.

Молекулы фосфолипидов дифильны. Они содержат полярную гидрофильную “голову” и неполярный гидрофобный “хвост”. В водной среде они способны образовывать сферические мицеллы – липосомы, которые можно рассматривать как модель клеточных мембран.

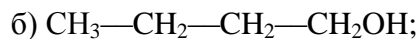
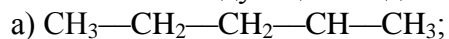
Фосфолипиды – основные структурные компоненты клеточных мембран. Согласно жидкостно-мозаичной модели клеточные мембраны рассматриваются как липидные бислои. В таком бислое углеводородные радикалы фосфолипидов за счет гидрофобных взаимодействий находятся внутри, а полярные группы липидов располагаются на внешней поверхности бислоя. В жидкий липидный бислой встроены молекулы белков.

## ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

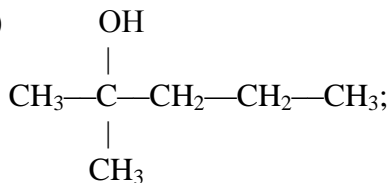
### Типовые задачи модуля №2 Блока №1.

#### ”СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ, АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ, КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ЛИПИДЫ”

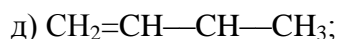
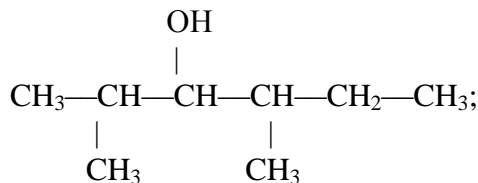
1. Назовите следующие соединения по системе ИЮПАК.



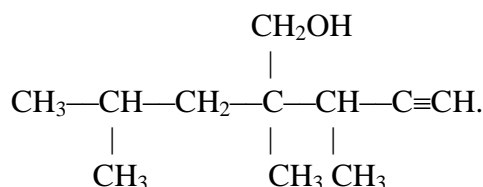
в)



г)



е)



2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) 2,3-диметилбутанол-2; б) 2-метил-бутин-3,-ол-2; в) 2,2,4-триметилпентанол-3; г) бутен-3,-ол-2; д) 2-метилпентанол-3; е) 2,3-ди-метилпентадиол-2,3; ж) 4,4-диметил-пентен-1,-ол-3.

3. Напишите структурные формулы спиртов состава  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  и назовите их. Укажите, какие из изомеров содержат ассиметричные атомы углерода.

4. Напишите структурные формулы первичных, вторичных и третичных спиртов состава  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$  и назовите их.

5. Напишите структурные формулы непредельных спиртов состава  $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$ . Назовите их по системе ИЮПАК.

6. Получите гидратацией соответствующих этиленовых углеводородов следующие спирты: 3,3-диметил

бутанол-2; 2-метилпентанол-2; 3-метилгексанол-2.

7. Химические свойства двухатомных спиртов на примере этиленгликоля.

8. Отличие фенолов от ароматических спиртов на примерах реакций.





б) ацетилен→уксусный альдегид→этиловый спирт→винилэтиловый эфир.

30. Напишите реакции конденсации фенола со следующими соединениями: а) формальдегидом; б) уксусным альдегидом; в) ацетоном. Укажите техническое применение этого типа реакции.

31. Как получить из соответствующих фенолов и хлорангидридов кислот: а) фениловый эфир изомаляной кислоты; б) α-нафтиловый эфир валериановой кислоты?

32. Напишите структурные формулы изомерных альдегидов состава  $C_4H_8O$ ,  $C_5H_{10}O$  и дайте им названия по номенклатуре ИЮПАК.

33. Напишите структурные формулы кетонов  $C_7H_{14}O$ , содержащих главные цепи из пяти атомов углерода. Назовите их.

34. Напишите структурные формулы следующих веществ: 2,3-ди-метилбутаналь; 2,4-диметилпентаналь; 5,5-диметилгексанон-3.

35. Какие соединения образуются при каталитическом дегидрировании следующих спиртов: пропилового; 2,3-диметил-пентанола-4?

36. Какими способами можно синтезировать следующие альдегиды и кетоны: уксусный альдегид, метилэтилкетон, альдегид, метилизобутилкетон, пропионовый альдегид. Напишите уравнения реакций.

37. Напишите реакцию серебряного зеркала для следующих альдегидов: уксусного, пропионового, 3-метилпентаналь.

38. Напишите уравнения реакций полимеризации муравьиного альдегида с образованием триоксиметилена и параформальдегида.

39. Напишите уравнения реакций альдольной конденсации следующих соединений: масляного альдегида, диэтилкетона. Проведите кротоновую конденсацию. Назовите продукты реакции.

40. Напишите уравнения реакций восстановления до спиртов следующих соединений: бензойного альдегида, ацетофенона.

41. Напишите уравнения реакций окисления, при помощи которых можно осуществить превращения. а) первичный спирт→альдегид→кислота;

б) вторичный спирт→кетон→две кислоты.

42. Напишите схему взаимодействия п-толуолового альдегида со следующими веществами: синильной кислотой, гидросульфитом натрия, анилином, пятихлористым фосфором, ацетоном, спиртовым раствором цианистого калия.

43. Напишите уравнение химических реакций между:

а) 2-метилпентанон-3 и фенилгидразинон;

б) изомаляным альдегидом и гидразином (среда щелочная);

в) пропионовым альдегидом и метилацетиленом.

44. Реакции альдольной и кротоновой конденсации на примере пропаналь.

45. Напишите уравнения реакций бензойного альдегида с  $HCN$  и  $NH_2-NH_2$ . Продукты реакций назовите.

46. Реакция самоокисления-самовосстановления на примере муравьиного альдегида.

47. Получите ацетон любым способом взаимодействия его с семикарбазидом.

48. Получите метаналь любым способом и напишите для него реакцию «серебряного зеркала».

49. Напишите реакцию восстановления ацетофенона.

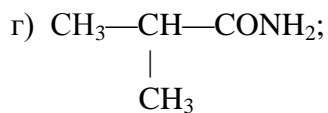
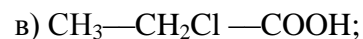
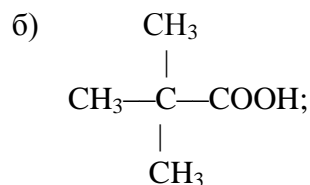
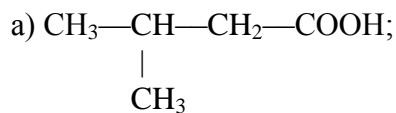
50. Напишите уравнения реакций присоединения водорода,  $NaHSO_3$  и  $C_2H_5OH$  к этаналь.

51. Напишите уравнения реакций взаимодействия ацетона с водородом, цианистым водородом и этанол.

52. Реакция окисления бензальдегида.

53. Напишите структурные формулы следующих соединений: изомаляной кислоты; 2,4-диметил-пентановой кислоты; метилизопропилуксусной кислоты; метилового эфира изокапроновой кислоты; бромангидрида α-бромпропионовой кислоты.

54. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:



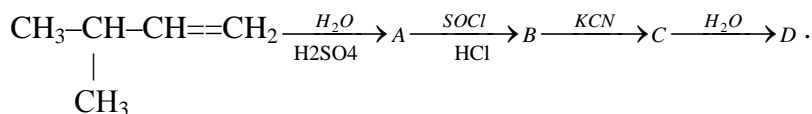
56. Напишите структурные формулы изомерных ароматических кислот состава  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ .

57. Напишите структурные формулы изомерных мононитробензойных кислот.

58. Назовите кислоты, которые получаются при окислении изобутилового спирта; 3-метилгептанола; гексена-2.

59. Напишите уравнения реакций получения бензойной кислоты из толуола, бензойного альдегида, нитрила, бензотрихлорида.

60. Напишите и назовите соединения, получающиеся в результате следующих превращений:

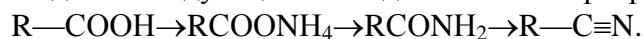


61. Получите уксусноэтиловый эфир из ацетилен.

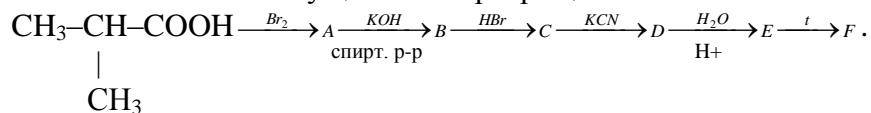
62. Напишите уравнение реакций получения диметилфталата (репелент) из о-ксилола.

63. Напишите уравнения реакций взаимодействия бензойной кислоты со следующими веществами: а) раствором едкого натра; б) абсолютным этиловым спиртом (в присутствии серной кислоты); в) пятихлористым фосфором. Назовите полученные соединения.

64. Укажите условия проведения следующих последовательных превращений:



Осуществите превращения:



65. Химические свойства карбоновых кислот на примере

муравьиной кислоты.

изомасляной кислоты

щавелевой кислоты.

акриловой кислоты.

уксусной кислоты.

молочной кислоты.

гликолевой кислоты.

пировиноградной кислоты.

глиоксиловой кислоты.

66. Дегидратация  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -оксикислот. Продукты реакций назовите.

67. Напишите уравнение реакции получения аминокислоты из кетокислоты (на примере пировиноградной кислоты).

68. Ацетоуксусный эфир: таутомерия и реакции с участием водорода метиленовой группы.

69. Получите уксусную кислоту: а) окислением углеводорода; б) спирта; в) гидролизом тригалогенпроизводного; г) гидролизом нитрила.

70. Напишите структурную формулу триглицерида, образованного одним остатком пальмитиновой кислоты и двумя остатками олеиновой кислоты.

71. Напишите формулы пяти кислот, которые обычно входят в состав жиров и масел.

72. Гидрогенизация жира. Напишите схему гидрирования триолеата глицерина и укажите катализатор, применяемый в промышленности.

73. Какие продукты получаются при взаимодействии триолеина с йодом, с бромом?

74. Напишите реакцию щелочного омыления линоленодипальмитина. Назовите полученные продукты.

75. Напишите схему кислотного гидролиза линолеодиолеина. Назовите образующиеся продукты.

76. Напишите реакцию щелочного омыления дистеаринпальмитина. Назовите полученные продукты.

77. Напишите уравнение реакции переэтерификации между этилацетатом и пропилформиатом.

78. Превращение жидких жиров в твердые на примере олеолинолеолиноленоина.

79. Напишите уравнение реакции получения сложного эфира из терефталевой кислоты и этиленгликоля.

80. Напишите уравнение реакции гидролиза сложного эфира этилэтаноата.

81. Прогоркание жиров на примере триолеина.

82. Напишите уравнение реакции гидролиза лецитина.

83. Напишите уравнение реакции гидролиза лецитина.

84. Напишите уравнение реакции гидрирования триолеина.

85. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:

а)  $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ;

б)  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ . Осуществите превращения:

в) ацетилен  $\rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  бромбензол  $\rightarrow$  фенол  $\rightarrow$  фенолят натрия  $\rightarrow$  этилфениловый эфир.

г) уксусная кислота  $\rightarrow$  ацетат аммония  $\rightarrow$  амид уксусной кислоты  $\rightarrow$  уксусная кислота  $\rightarrow$  ацетат натрия  $\rightarrow$  метан.

д) ацетилен  $\rightarrow$  щавелевая кислота  $\rightarrow$  муравьиная кислота  $\rightarrow$  угольная кислота.

е) бутен-1  $\rightarrow$  бутанол-2  $\rightarrow$  бутанон-2  $\rightarrow$  бутанол-2  $\rightarrow$  бутен-2.

ж) пропен-2-ол-1  $\rightarrow$  пропеналь  $\rightarrow$  пропеновая кислота  $\rightarrow$  метиловый эфир пропеновой кислоты.

з) толуол  $\rightarrow$  бензойная кислота  $\rightarrow$  хлорангидрид бензойной кислоты  $\rightarrow$  этилбензоат.

и) бутан  $\rightarrow$  уксусная кислота  $\rightarrow$  хлорангидрид уксусной кислоты  $\rightarrow$  этилацетат  $\rightarrow$  ацетат натрия.

### Лабораторная работа

#### “Получение и свойства одноосновных карбоновых кислот”

Одноосновными или монокарбоновыми кислотам и называют производные углеводородов, у которых один атом водорода замещен на одну карбоксильную группу  $-\text{COOH}$ . В этой сложной функциональной группе соединены друг с другом две простые кислородсодержащие группировки: карбонильная  $>\text{C}=\text{O}$  и гидроксильная  $-\text{OH}$ . Число карбоксильных групп характеризует основность кислот. В зависимости от характера углеводородного радикала различают предельные, непредельные и ароматические карбоновые кислоты. Общая формула гомологического ряда предельных одноосновных карбоновых кислот  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{COOH}$ .

Для одноосновных карбоновых кислот наиболее употребительны тривиальные, исторически возникшие названия, происходящие в большинстве случаев от названий природных источников, из которых кислота была впервые получена. По рациональной номенклатуре гомологи кислот, стоящие после уксусной кислоты, рассматривают как замещенные уксусной кислоты и называют по названию входящих радикалов с прибавлением слов *уксусная кислота*. По систематической номенклатуре ИУПАС названия кислот составляются из названий углеводородов с тем же общим числом атомов углерода, что и в кислоте, с прибавлением окончания *-овая кислота*. Остаток любой карбоновой кислоты, образованный отнятием гидроксильной группы карбоксила, общего строения  $\text{R}-\text{COOH}$  называется кислотным, или ацильным, радикалом.

Карбоновые кислоты получают с помощью реакций окисления первичных спиртов, альдегидов, олефинов, кетонов, реакций омыления тригалогензамещенных, нитрилов, амидов, сложных эфиров, ангидридов, реакций с металлоорганическими соединениями и оксосинтеза.

Физические свойства зависят от состава и строения кислот. По мере увеличения молекулярной массы растворимость кислот в воде понижается, плотность уменьшается, температура кипения возрастает. Кислоты с нечетным числом атомов углерода плавятся при более низкой температуре, чем ближайшие кислоты с четным числом атомов углерода. В спирте и эфире все кислоты растворимы. Молекулы их ассоциированы. В водном растворе кислоты диссоциируют на ионы. Под влиянием карбонильной группы подвижность водорода в гидроксильной группе настолько увеличивается, что он способен к отщеплению в виде протона.

Химические свойства одноосновных карбоновых кислот обусловлены свойствами карбоксильной группы и связанного с ней углеводородного радикала, а также их взаимным влиянием. Все реакции, в которые вступают кислоты, можно разделить на четыре группы: реакции атома водорода в карбоксильной группе, реакции гидроксильной группы карбоксила, реакции связанного с карбоксилем углеводородного радикала и реакции карбоксильной группы в целом. Карбоновые насыщенные кислоты легко образуют соли, ангидриды, хлорангидриды, амиды, нитрилы, эфиры и взаимодействуют с галогенами, которые замещают атомы водорода радикала, находящиеся в  $\alpha$ -положении. Непредельные кислоты к тому же способны к реакциям присоединения, окисления и полимеризации.

*Реактивы и материалы:* муравьиная, уксусная, пропионовая, олеиновая, стеариновая, щавелевая, янтарная, молочная и винная кислоты, ацетат натрия, уксусный ангидрид, этиловый спирт, анилин, растительный жир, петролейный эфир, диэтиловый эфир, бензин, хлороформ, четыреххлористый углерод, мыло, ацетат свинца.

**Опыт 1. Растворимость карбоновых кислот в воде.** В отдельные пробирки помещают по 0,2-0,5 г уксусной, пропионовой, масляной и стеариновой кислот. Приливают в каждую пробирку по 3-4 мл воды и взбалтывают. Если кислота нерастворима в холодной воде, то содержимое пробирки нагревают. Отмечают, какие из кислот растворяются в воде при комнатной температуре, какие – при нагревании и какие – совсем не растворяются. Охлаждают нагретые пробирки погружением в кристаллизатор с холодной водой и наблюдают выпадение осадка труднорастворимых кислот. В пробирки с труднорастворимыми кислотами прибавляют немного 10%-го раствора гидроксида натрия и взбалтывают. Наблюдают растворение осадка благодаря образованию соли:  $R-COOH + NaOH \rightarrow R-COONa + H_2O$ .

**Опыт 2. Обнаружение карбоновых кислот с помощью индикаторов.** В пробирку помещают небольшое количество одной из следующих кислот: муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной и валериановой, добавляют 4-5 мл воды и взбалтывают. К полученной смеси приливают несколько капель водного раствора лакмуса. Можно использовать индикаторные бумажки. Наблюдают изменение цвета лакмуса из синего в красный, что указывает на диссоциацию карбоновых кислот в водных растворах:  $R-COOH \leftrightarrow R-COO^- + H^+$ .

**Опыт 3. Образование солей карбоновых кислот.** Взаимодействие кислот с металлами. В две пробирки наливают по 2-3 мл 50%-го раствора уксусной кислоты. В одну добавляют стружки магния, в другую – кусочки цинка. Наблюдают взаимодействие уксусной кислоты с магнием и цинком. При этом выделяется водород, и образуются соли. В первом случае образуется ацетат магния:  $2CH_3COOH + Mg \rightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2$ .

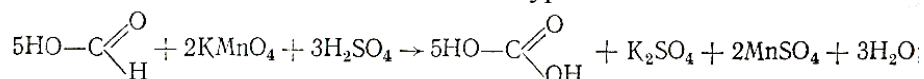
Во втором – ацетат цинка:  $2CH_3COOH + Zn \rightarrow (CH_3COO)_2Zn + H_2$ . Если с цинком реакция протекает медленно, то реакционную смесь нагревают. Аналогичные опыты проводят и с другими жидкими кислотами. К 3 мл концентрированного раствора ацетата натрия прибавляют 1 мл 5%-го раствора нитрата серебра. Выпадает белый осадок ацетата серебра:  $CH_3COONa + AgNO_3 \rightarrow CH_3COOAg + NaNO_3$ . Во вторую пробирку к 3 мл 2%-го раствора ацетата натрия прибавляют 2-3 мл 2%-го раствора хлорида железа (III). Образуется ацетат железа (III) красно-бурого цвета:  $3CH_3COONa + FeCl_3 \rightarrow (CH_3COO)_3Fe + 3NaCl$ . Если полученный раствор ацетата железа прокипятить, то образуется основная соль, которая выпадает в виде красно-бурого осадка:  $(CH_3COO)_3Fe + 2H_2O \rightarrow (CH_3COO)_2Fe(OH) + 2CH_3COOH$ .

**Опыт 4. Гидролиз солей карбоновых кислот/** К 3-4 мл 2%-го ацетата натрия прибавляют 2-3 капли 1%-го водно-спиртового раствора фенолфталеина. Появляется едва заметная розовая окраска. Если нагреть содержимое пробирки, то гидролиз усиливается и раствор окрашивается в

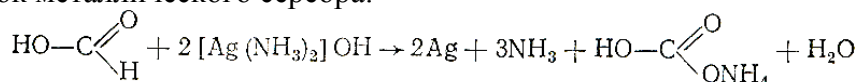
ярко-розовый цвет:  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$ . Для опыта можно также взять мыло, т. е. стеарат натрия  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$  или пальмитат натрия  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ .

**Опыт 5. Свойства муравьиной кислоты.** Разложение муравьиной кислоты. В пробирку, снабженную пробкой с газоотводной трубкой, наливают 2-3 мл муравьиной кислоты, добавляют 1-2 мл конц. серной кислоты и нагревают на слабом огне. Муравьиная кислота при этом разлагается с выделением оксида углерода (II):  $\text{HCOOH} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . При поджигании оксид углерода (II) сгорает голубоватым пламенем до углекислого газа:  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ . Опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

**Окисление муравьиной кислоты перманганатом калия.** В пробирку, снабженную пробкой с газоотводной трубкой, наливают 1-2 мл муравьиной кислоты, 2 мл 10%-го раствора серной кислоты и 4-5 мл 5%-го раствора перманганата калия. Газоотводную трубку погружают в пробирку с раствором известковой или баритовой воды. Реакционную смесь осторожно нагревают. При этом она сначала бурлит, затем обесцвечивается и выделяется углекислый газ, который обнаруживается по появлению мути при пропускании его через известковую воду. Легкая окисляемость муравьиной кислоты объясняется наличием в муравьиной кислоте альдегидной группы:



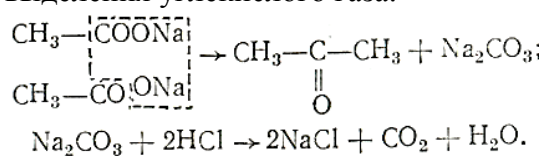
**Восстановление аммиачного раствора оксида серебра.** К 2-3 мл свежеприготовленного аммиачного раствора оксида серебра прибавляют около 1 мл муравьиной кислоты. Довольно быстро, особенно при легком нагревании, если раствор имеет достаточно кислую реакцию, выпадает черный осадок металлического серебра:



**Опыт 6. Свойства уксусной кислоты.** Получение уксусной кислоты из ацетата натрия. В пробирку насыпают 2-3 г кристаллического ацетата натрия и прибавляют 2-3 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают на пламени горелки. При этом выделяются пары уксусной кислоты, которая обнаруживается по изменению цвета синей лакмусовой бумажки:  $2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Устойчивость уксусной кислоты к окислителям.** К 1 мл 5%-го раствора уксусной кислоты прибавляют 0,5 мл 1%-го раствора перманганата калия и 1 мл 10%-го раствора серной кислоты. Обесцвечивания перманганата калия не наблюдается, что указывает на устойчивость уксусной кислоты к окислителям.

**Образование ацетона из ацетата натрия.** В сухую пробирку помещают 2-3 г безводного ацетата натрия и нагревают в течение некоторого времени на пламени горелки. Происходит разложение ацетата натрия с образованием ацетона и карбоната натрия. К охлажденному продукту реакции прибавляют 1-2 мл 10%-го раствора соляной кислоты. Наблюдается вскипание реакционной смеси вследствие выделения углекислого газа:



**Опыт 7. Свойства высших жирных кислот.** Получение свободных высших кислот. Около 1 г мыла растворяют в 8-10 мл дистиллированной воды при нагревании. К полученному раствору прибавляют 3-4 мл 5%-го р-ра серной кислоты. При этом выделяется осадок:  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH} + \text{NaHSO}_4$ .

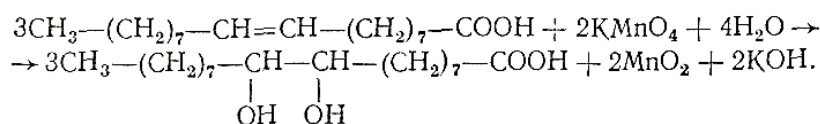
**Образование нерастворимых солей высших жирных кислот.** К 3 мл 0,5%-го раствора мыла прибавляют несколько капель 10%-го раствора хлорида кальция. Наблюдают образование осадка нерастворимых кальциевых солей высших жирных кислот:  $2\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa} + \text{CaCl}_2 \rightarrow (\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ca} + 2\text{NaCl}$ . Во вторую пробирку к 3 мл 0,5%-го раствора мыла прибавляют 0,5-1 мл 5%-го раствора ацетата свинца. В этом случае образуется нерастворимая в воде свинцовая

соль высших жирных кислот:  $2C_{17}H_{35}COONa + (CH_3COO)_2 Pb \rightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2 Pb + 2CH_3COONa$ .

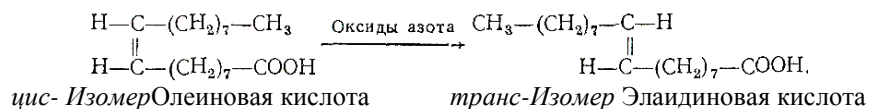
**Гидролиз мыла.** В сухую пробирку наливают около 1 мл спиртового раствора мыла и прибавляют несколько капель 1%-го раствора фенолфталеина. К полученной смеси постепенно приливают дистиллированную воду. Появляется характерная малиновая окраска:  $C_{17}H_{33}COONa + HOH \rightarrow C_{17}H_{33}COOH + NaOH$ . Щелочная среда обусловлена реакцией гидролиза мыла в водном растворе.

**Опыт 8. Свойства непредельных карбоновых кислот.** Взаимодействие олеиновой кислоты с бромом. В пробирку наливают 1-2 мл олеиновой кислоты, добавляют 4-5 мл бромной воды и сильно встряхивают. Наблюдается обесцвечивание бромной воды вследствие образования дибромстеариновой кислоты:  $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH + Br_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_7CHBrCHBr(CH_2)_7COOH$ .

**Окисление олеиновой кислоты перманганатом калия.** В пробирку наливают 1-2 мл олеиновой кислоты, добавляют 2-3 мл 0,1%-го раствора перманганата калия, подщелоченного раствором соды, и сильно взбалтывают. Обесцвечивается раствор перманганата калия, образуется диоксистеариновая кислота и выделяется оксид марганца (IV):



**Элаидиновая проба, или превращение олеиновой кислоты в элаидиновую.** В пробирку наливают 2 мл олеиновой кислоты, добавляют столько же насыщенного раствора нитрита натрия и 1 мл 20%-го раствора серной кислоты. Смеси встряхивают. Образуются оксиды азота. Под влиянием выделяющихся оксидов азота жидкая олеиновая кислота изомеризуется в твердую элаидиновую:



## Лабораторная работа

### “Химические свойства двухосновных карбоновых кислот”

**Реактивы и материалы:** щавелевая, малоновая, уксусная, трихлор-уксусная, соляная кислоты, мочевины, баритовая или известковая вода, кристаллический фиолетовый, хлорид кальция, гидроксид калия, перманганат калия, бромная вода, сульфат меди, фильтровальная бумага.

**Опыт 1. Свойства щавелевой кислоты.** Разложение щавелевой кислоты при нагревании. В пробирку с пробкой и газоотводной трубкой помещают около 2 г кристаллической щавелевой кислоты и нагревают на пламени горелки. При этом щавелевая кислота сначала теряет кристаллизационную воду, а затем распадается на уголь-воду, а затем распадается на угольный ангидрид и муравьиную кислоту, которая, в свою очередь, разлагается на оксид углерода (II) и воду. Наличие оксида углерода (II) устанавливают, зажигая у отверстия газоотводной трубки выделяющийся газ, который горит голубым пламенем. Углекислый газ определяют пропусканием его в баритовую воду:



**Образование солей щавелевой кислоты.** В пробирку К 3 мл 5%-го раствора оксалата калия прибавляют столько же 5%-го раствора хлорида кальция. При этом сразу же выпадает осадок оксалата кальция, нерастворимый в уксусной кислоте и растворимый в минеральных кислотах.

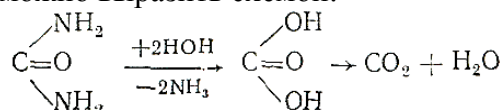
Во вторую пробирку к 2 мл 2 н. раствора щавелевой кислоты прибавляют 1 мл 2 М. раствора гидроксида калия. Образуется осадок труднорастворимого гидроксалата калия/ При дальнейшем добавлении щелочи осадок растворяется с образованием растворимой соли оксалата калия:



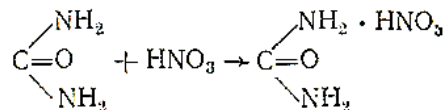
**Окисление щавелевой кислоты.** В пробирку наливают 3-4 мл 1%-го раствора перманганата калия, подкисляют 10%-м раствором серной кислоты и приливают 2 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты. Смесь осторожно нагревают на газовой горелке. Щавелевая кислота при этом окисляется до оксида углерода (IV) и воды: Если пропустить выделяющийся углекислый газ в пробирку с баритовой водой, то образуется карбонат бария.

**Опыт 2. Декарбосилирование малоновой кислоты.** Пробирку с газоотводной трубкой, содержащую 1-2 г малоновой кислоты, закрепляют горизонтально в зажиме штатива и осторожно нагревают на газовой горелке. Малоновая кислота при этом разлагается:  $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ .

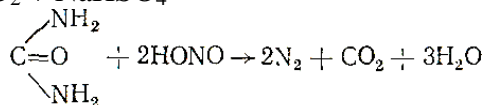
**Опыт 3. Свойства мочевины** Гидролиз мочевины. В пробирку помещают 0,5-1 г мочевины и растворяют в 4-5 мл воды. К раствору добавляют баритовую или известковую воду и кипятят. При этом образуется нерастворимый белый осадок карбоната бария или кальция, выделяющиеся пары имеют характерный запах аммиака и окрашивают лакмусовую бумажку в синий цвет. Процесс гидролиза мочевины можно выразить схемой:



**Образование солей.** В пробирку к 3-4 мл концентрированного раствора мочевины прибавляют небольшое количество концентрированной азотной кислоты, в результате чего смесь разогревается. При охлаждении реакционной смеси выпадает в осадок труднорастворимая в воде соль – азотнокислая мочевина. Мочевина обладает слабоосновными свойствами и поэтому образует соли с одним эквивалентом кислоты:

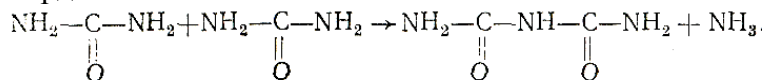


**Взаимодействие мочевины с азотистой кислотой.** В пробирку помещают 2-3 мл 3%-го раствора мочевины, приливают равный объем 3%-го раствора нитрата натрия. Смесь осторожно подкисляют разбавленной серной кислотой. При этом выделяются пузырьки азота и углекислого газа:  $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NaHSO}_4$



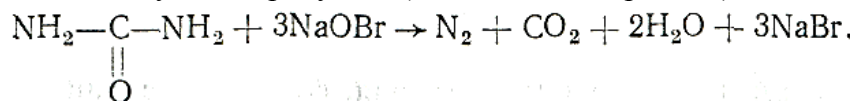
Эта реакция применяется для количественного определения мочевины по объему выделившегося азота.

**Образование биурета.** В пробирке осторожно нагревают 0,5 г сухой мочевины. Сначала мочевина плавится, затем происходит обильное выделение аммиака (что легко узнают по характерному запаху или по посинению влажной лакмусовой бумажки) и затвердевание расплавленной массы. Нагревание прекращают после того, как расплавившаяся масса вследствие образования биурета снова затвердеет:



Пробирку охлаждают, добавляют 3-4 мл воды и растворяют продукт реакции при слабом нагревании. К полученному раствору прибавляют 1-2 мл 10%-го раствора гидроксида натрия, 1-2 капли 2%-го раствора сульфата меди и встряхивают. Раствор окрашивается в характерный ярко-фиолетовый цвет вследствие образования комплексного медного соединения биурета.

**Опыт 4 Взаимодействие мочевины с гипобромидом натрия (реакция А. П. Бородина).** К 2 мл 2%-го раствора мочевины приливают 2-3 мл раствора брома в гидроксиде натрия. При этом обильно выделяются пузырьки азота. По количеству выделившегося азота определяют содержание мочевины в исследуемых продуктах (способ А. П. Бородина).





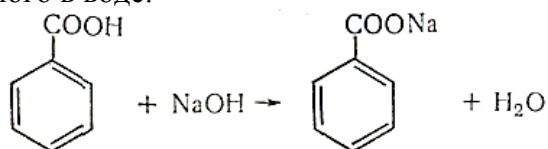
## Лабораторная работа “Химические свойства ароматических карбоновых кислот”

Ароматические карбоновые кислоты можно получить всеми синтетическими методами, известными для кислот алифатического ряда. Кроме того, они образуются при окислении боковой цепи гомологов бензола, из сульфокислот ароматического ряда и из первичных ароматических аминсоединений, переходя через диазосоединения.

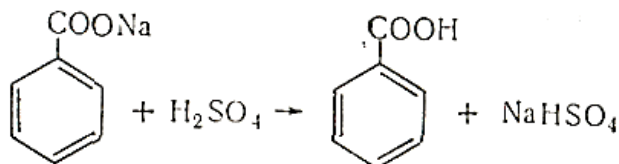
Реакции, характеризующие химические свойства ароматических кислот, делятся на три типа: реакции карбоксильной группы (образование солей, сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов, амидов, декарбоксилирование); реакции электрофильного замещения в бензольном кольце (нитрование, галогенирование, сульфирование) и реакции гидрирования бензольного ядра» которые протекают легче, чем у ароматических углеводородов.

**Реактивы и материалы:** бензойная, фталевая, салициловая, галловая, серная кислоты, бензоат калия, танин, салол, аспирин, этиловый спирт, бромная вода, известковая или баритовая вода, хлорид железа (III), гидроксид натрия, лакмус.

**Опыт 1. Образование бензоата натрия.** В пробирку помещают щепотку бензойной кислоты и 3-4 мл воды. Энергично взбалтывают. Растворения кислоты не наблюдается. Туда же из капельной воронки по каплям прибавляют 10%-й раствор гидроксида натрия, постоянно перемешивая. При этом происходит растворение бензойной кислоты вследствие образования бензоата натрия, хорошо растворимого в воде:



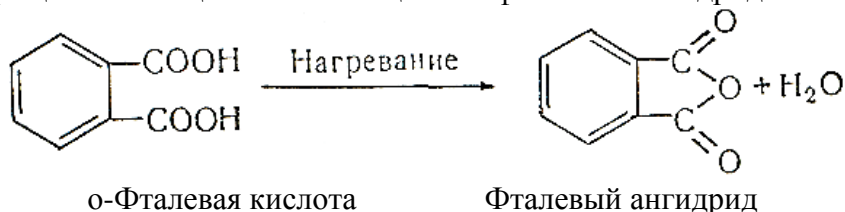
Если к раствору прибавить несколько капель 20%-го раствора серной кислоты, то вновь образуется осадок свободной бензойной кислоты:



Проделайте аналогичные опыты с салициловой кислотой.

**Опыт 2. Получение бензоата железа.** В пробирке растворяют немного бензоата калия или аммония в небольшом количестве воды и приливают 2%-й раствор хлорида железа (III). Сразу же образуется бензоат железа, который осаждается в виде объемистого бурого осадка:  $3\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK} + \text{FeCl}_3 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\text{Fe} + 3\text{KCl}$ .

**Опыт 3. Образование фталевого ангидрида.** Ортофталевая кислота при нагревании легко теряет воду и превращается в вещество белого цвета - фталевый ангидрид:



В сухую пробирку насыпают около 1 г фталевой кислоты и нагревают ее в пламени горелки, держа пробирку горизонтально. Образуется фталевый ангидрид, который сублимируется и вновь конденсируется на холодных стенках пробирки. Пробирке дают остыть и приливают 12 мл бензола. При взбалтывании фталевый ангидрид легко растворяется в бензоле.

**Опыт 4. Реакция салициловой кислоты с хлоридом железа (III).** Салициловая кислота – простейший представитель феноловых кислот и обнаруживает свойства фенолов и кислот. В пробирке щепотку салициловой кислоты растворяют в 4-5 мл воды. К раствору прибавляют несколько капель 2%-го раствора хлорида железа (III). Сразу же появляется характерная фиолето-

вая окраска, что указывает на наличие в салициловой кислоте фенольного гидроксила, связанного непосредственно с бензольным кольцом.

**Опыт 5. Декарбоксилирование салициловой кислоты.** В сухую пробирку помещают 1—2 г салициловой кислоты, пробирку укрепляют в штативе и закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой погружают в пробирку с известковой или баритовой водой. Пробирку с салициловой кислотой нагревают над газовой горелкой. Салициловая кислота декарбоксилируется с выделением углекислого газа и образованием фенола.

Углекислый газ легко обнаруживают по помутнению известковой воды, а фенол - по характерному запаху.

**Опыт 6. Гидролиз аспирина.** Аспирин (ацетилсалициловая кислота), являясь сложным эфиром, легко подвергается реакции гидролиза под действием воды без каких-либо катализаторов. Несколько кристалликов аспирина растворяют в пробирке с 6-7 мл воды. Разделяют полученный раствор на две части. К одной части раствора прибавляют 3-4 капли 2%-го раствора хлорида железа (III). Характерного окрашивания не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии свободного гидроксила в аспирине. Другую часть раствора кипятят несколько минут. К охлажденной жидкости добавляют несколько капель 2%-го раствора хлорида железа (III). Сразу же появляется характерная фиолетовая окраска, которая указывает на гидролиз аспирина и образование свободной салициловой кислоты.

## **ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ МОДУЛЕЙ**

### **БЛОК №2 “УГЛЕВОДЫ. АМИНЫ. АМИДЫ. АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ”**

#### **ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ**

1. Распространение в природе и биологическая роль. Роль фотосинтеза растений.
2. Классификация по числу углеводных остатков, числу атомов углерода, характеру карбонильной группы, типу циклической связи атомов.
3. Моносахариды. Классификация по числу углеродных атомов (триозы, тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы), по характеру карбонильной группы (альдозы, кетозы).
4. Альдопентозы (рибоза, дезоксирибоза, ксилоза) и альдогексозы (глюкоза, манноза, галактоза), их строение и нахождение в природе.
5. Фруктоза как представитель кетоз. Строение и свойства, отличие от глюкозы.
6. Структурная изомерия (положения карбонильной группы). Стереоизомерия: энантиомерия (оптическая изомерия). D и L - ряды. Проекционные формулы Фишера.
7. Таутомерия. Открытые и циклические формы. Мутаротация. Пирозная и фуранозная формы. Альфа-, бета- пиранозы. Аномеры. Формулы Хеуорса и конформационные формулы. Полуацетальный (гликозидный) гидроксил.
8. Физические и химические свойства. Характерные особенности полуацетального гидроксила. Гликозиды. Восстановление, окисление и ацилирование.
9. Оновые и сахарные кислоты. Эпимеризация. Аскорбиновая кислота.
10. Олигосахариды. Восстанавливающие дисахариды: мальтоза, лактоза, целлобиоза. Их образование и строение. Таутомерия.
11. Невосстанавливающие дисахариды (сахароза). Образование и строение. Гидролиз. Инвертный сахар. Распространение в природе дисахаридов и их значение.
12. Полисахариды. Крахмал, гликоген. Строение и свойства. Гидролиз крахмала. Декстрины, распространение в природе и значение.
13. Инулин: строение, гидролиз и значение.
14. Целлюлоза (клетчатка). Нахождение в природе. Строение и химические свойства. Эфиры целлюлозы.
15. Гидролиз целлюлозы и его использование. Понятие о гемицеллюлозах и пектинах.
16. Амины. Изомерия и номенклатура. Строение. Основность. Алкилирование, ацилирование, действие азотистой кислоты. Амины ароматического ряда. Амиды. Получение. Строение, химические свойства

17. Аминокислоты. Определение. Классификация. Способы получения. Физические и химические свойства.

18. Пептиды и белки. Строение. Образование из аминокислот. Первичная, вторичная и третичная структуры белковых молекул.

19. Гетероциклические соединения. Классификация. Строение. Ароматичность. Основность. Способность к реакциям электрофильного замещения. Пиррол, фуран, тиофен. Их взаимные превращения. Понятие о строении хлорофилла.

20. Нуклеиновые кислоты. Нуклеозиды и нуклеотиды. Общая классификация (ДНК, РНК). Первичная структура. Вторичная структура. Биологическое значение.

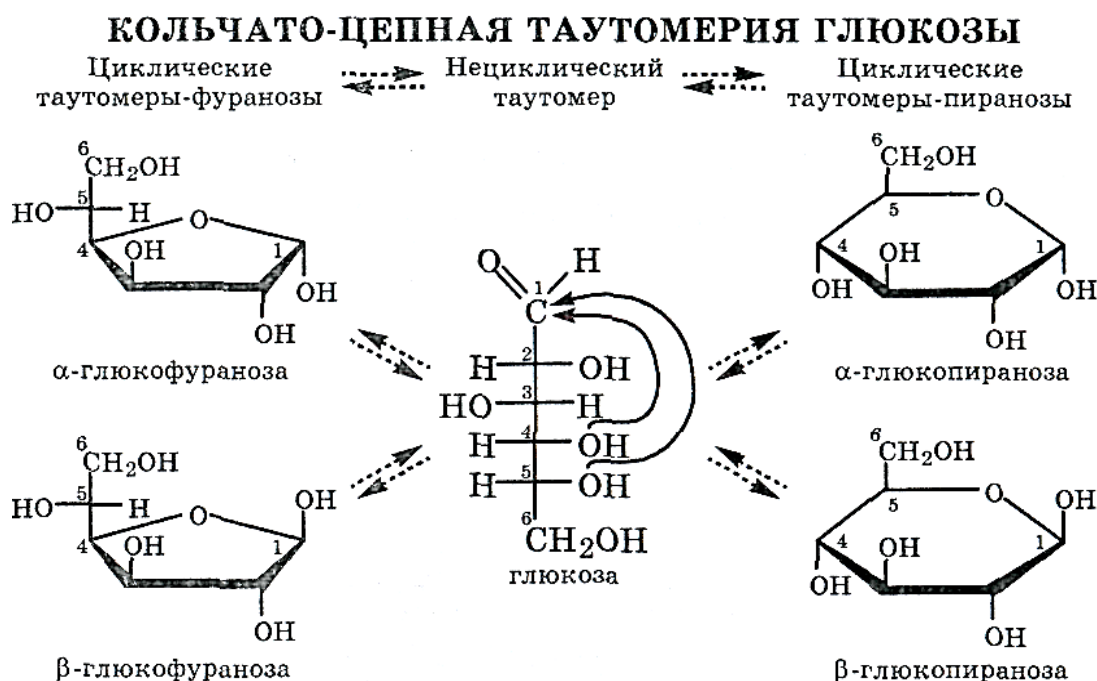
**Типовые контрольные задания блоков и модулей**  
**Модуль № 2. Блок №2 “Углеводы. Амины. Амиды. Аминокислоты и белки”**

**ТИПОВОЙ ВАРИАНТ**

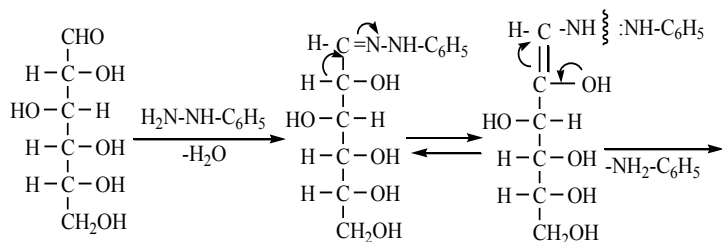
1. Таутомерия моносахаридов на примере глюкозы. Напишите формулы L и D-изомеров
2. Напишите уравнение взаимодействия глюкозы с фенилгидразином и превращение ее во фруктозу.
3. Получение и применение сложных эфиров целлюлозы.
4. Реакция аминов с азотистой кислотой.
5. Проведите ацетилирование аммиака, этиламина и диэтиламина. Назовите образовавшиеся азотсодержащие органические соединения, дайте объяснение их пониженной, по сравнению с исходными продуктами основности.
6. Амфотерность аминокислот на примере аланина.
7. Сколько различных дипептидов может быть получено при конденсации следующих аминокислот при условии, что каждая аминокислота входит в состав трипептида один раз: глицина и аланина.

**Методика ответа на типовой вариант**

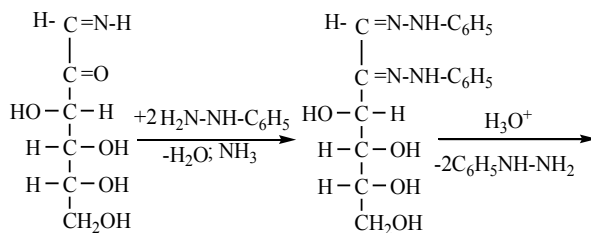
1. Таутомерия моносахаридов на примере глюкозы. Напишите формулы L и D-изомеров



**2. Напишите уравнение взаимодействия глюкозы с фенилгидразином и превращение ее во фруктозу.**

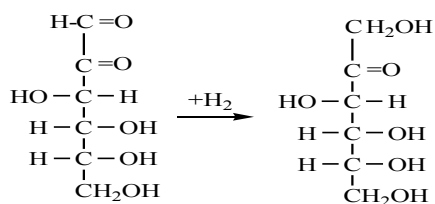


D-глюкоза      Фенилгидразон D-глюкозы      Енольная форма (енгидразин)



Моноимин

Озон

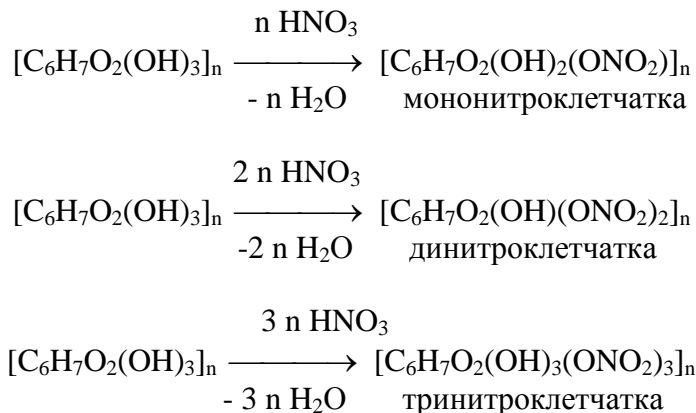


Озон

D-фруктоза

**3. Получение и применение сложных эфиров целлюлозы.**

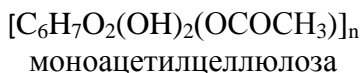
Гидроксилы целлюлозы, как и любые спиртовые гидроксилы, вступают в реакции этерификации. Целлюлоза легко реагирует с азотной кислотой (в присутствии серной кислоты), образуя сложные эфиры, называемые нитроцеллюлозами (нитроцелчатки). В зависимости от количества азотной кислоты и условий реакции получается моно-, ди- и тринитроцелчатка:



Смесь моно- и динитроцелчатки называется коллоксилин (коллоидная вата), раствор которой в смеси спирта и эфира (1:1) образует коллодий. Последний используют в медицине для заклеивания небольших ран и закрепления повязок. Коллоксилин идет также на изготовление целлулоида. Тринитроцелчатка (полностью нитрованная целлюлоза) известна под названием пироксилин, который идет на изготовление бездымного пороха.

При взаимодействии целлюлозы со смесью уксусного ангидрида и ледяной уксусной кислоты при каталитическом действии серной кислоты также происходит этерификация гидроксильных групп целлюлозы. При этом получается моно-, ди- и триацетилцеллюлоза.

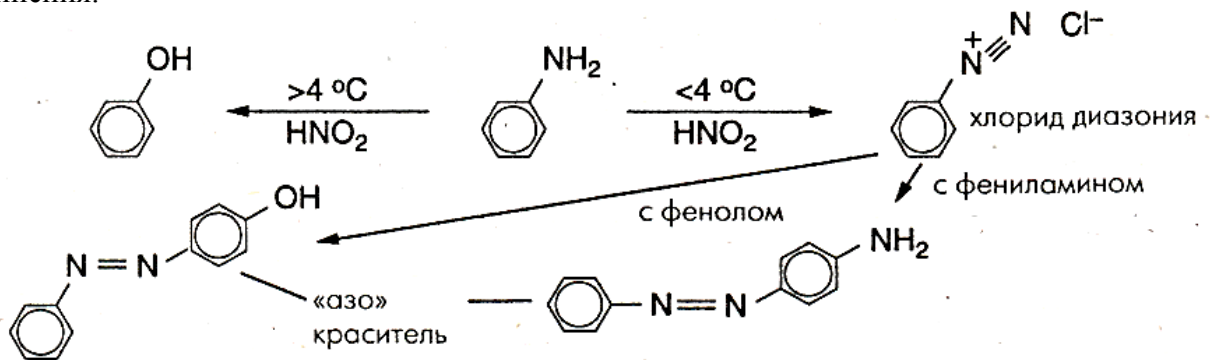
Практическое значение имеют ди- и триацетилцеллюлоза, которые идут на изготовление ацетатного шелка, лаков, рентгеновской и киноплёнки и др.



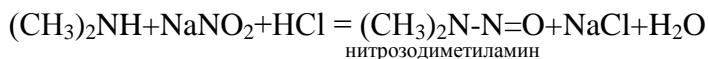
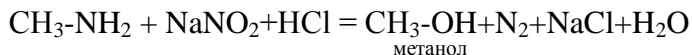
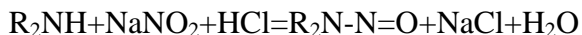
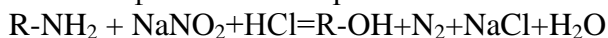
Целлюлоза (хлопковое волокно) идет на изготовление вискозного шелка. Для этого целлюлозу обрабатывают концентрированным раствором щелочи (NaOH). В промышленности этот процесс называют мерсеризацией (Д. Мерсер, 1848 г.). Щелочной раствор целлюлозы вводят затем в реакцию с сероуглеродом. В результате образуется натриевая соль эфира ксантогеновой кислоты, называемая ксантогенатом целлюлозы, представляющим собой вязкую, липкую и клейкую коллоидную систему, которую называют вискоза (от латинского *viscosus* – клейкий). При продавливании через фильтры в водный раствор серной кислоты вискоза регенерируется в модифицированную целлюлозу в виде шелковых нитей или плёнок, называемых вискозным шелком.

#### 4. Реакция аминов с азотистой кислотой.

При температуре выше  $4^{\circ}C$  фениламин в реакции с азотистой кислотой образует диазосоединения. Диазосоединения химически очень активны, так как отщепляемой группой является молекула азота. Они реагируют со множеством веществ, включая фенол, и образуют окрашенные соединения.

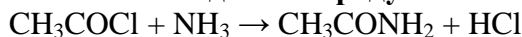


Первичные алифатические амины при реакции с азотистой кислотой образуют спирты, а вторичные алифатические и ароматические амины дают N-нитрозопроизводные:

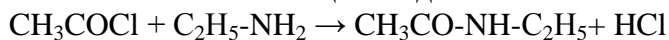


Третичные амины не реагируют с азотистой кислотой.

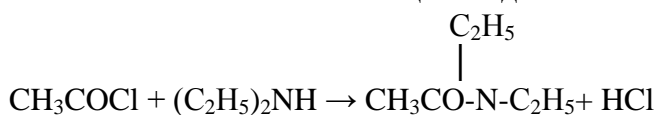
5. Проведите ацетилирование аммиака, этиламина и диэтиламина. Назовите образовавшиеся азотсодержащие органические соединения, дайте объяснение их пониженной, по сравнению с исходными продуктами основности.



ацетамид



этилацетамид

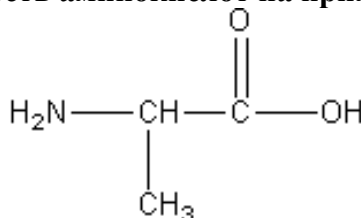


диметилацетамид

В отличие от аминов амиды являются лишь слабыми основаниями. Это обусловлено сопряжением электронной пары атома азота с карбонильной группой.

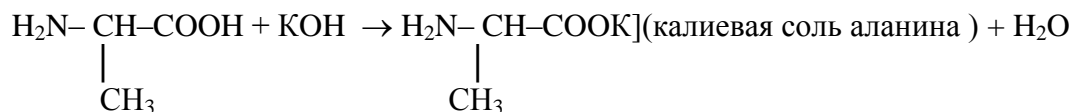
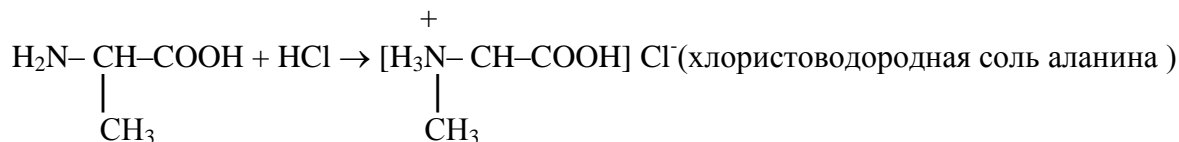
В то же время они являются слабыми кислотами.

### 6. Амфотерность аминокислот на примере аланина.



Аланин (Ala, A) 2-аминопропановая к-та, α-аминопропановая к-та.  $[\alpha]_D = +2,7$ ,  $T_{\text{пл.}} \text{ } ^\circ\text{C} = 297$

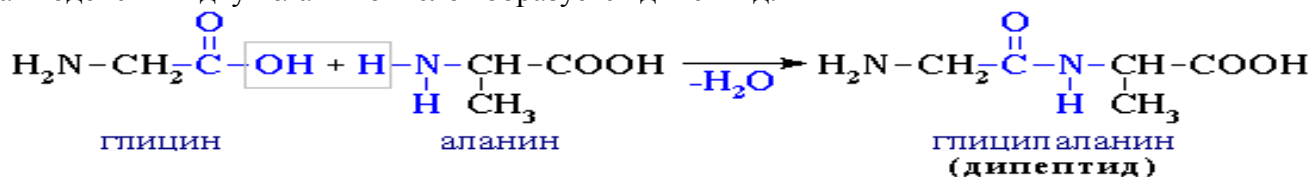
Вследствие наличия в молекулах аминокислот функциональных групп кислотного и основного характера α-аминокислоты являются амфотерными соединениями, т.е. они образуют соли как с кислотами, так и со щелочами.



7. Сколько различных дипептидов может быть получено при конденсации следующих аминокислот при условии, что каждая аминокислота входит в состав трипептида один раз: глицина и аланина.

Кроме того, возможно взаимодействие амино- и карбоксильной групп как внутри одной молекулы (внутримолекулярная реакция), так и принадлежащих разным молекулам (межмолекулярная реакция).

Межмолекулярное взаимодействие α-аминокислот приводит к образованию пептидов. При взаимодействии двух α-аминокислот образуется дипептид.



## ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ БЛОКА №2

### ЛЕКЦИЯ №7 “Углеводы”

#### План

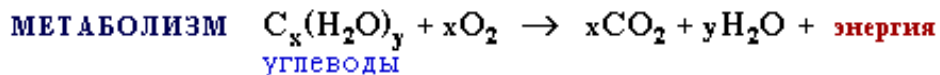
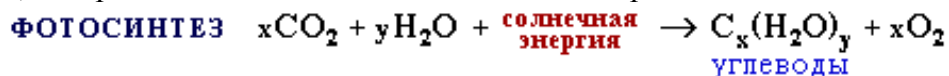
1. Классификация. Распространение в природе и биологическая роль.
2. Моносахариды. D и L - ряды. Проекционные формулы Фишера. Таутомерия. Пирозная и фуранозная формы.
3. Химические свойства глюкозы
4. Фруктоза как представитель кетоз.
5. Олигосахариды (дисахариды). Восстанавливающие дисахариды: мальтоза, лактоза, целлобиоза. Их образование и строение. Невосстанавливающие дисахариды (сахароза). Образование и строение. Гидролиз.
6. Полисахариды. Крахмал, гликоген. Целлюлоза (клетчатка). Нахождение в природе. Строение и химические свойства. Эфиры целлюлозы. Гидролиз целлюлозы и его использование. Понятие о гемицеллюлозах и пектиновых веществах.

#### 1. Классификация. Распространение в природе и биологическая роль

Углеводы составляют до 80% сухого вещества растений и около 2% сухого вещества животных. Следовательно, они принадлежат к наиболее распространенным природным органическим соединениям. Углеводы являются одной из главных составных частей пищевого рациона людей (до 650 г углеводов в день) и многих животных. Они образуются в растениях за счет фотосинтеза в зеленом листе:

Углеводы (сахара) – органические вещества, состав которых выражается формулой  $C_x(H_2O)_y$ , где  $x$  и  $y > 3$ . Углеводы содержатся в клетках растительных и животных организмов и по массе составляют основную часть органического вещества на Земле. Эти соединения образуются растениями в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды.

Животные организмы не способны синтезировать углеводы и получают их с растительной пищей. Фотосинтез можно рассматривать как процесс восстановления  $CO_2$  с использованием солнечной энергии. Эта энергия освобождается в животных организмах в результате метаболизма углеводов, который заключается с химической точки зрения в их окислении.



Важнейшими органическими производными являются альдегидо- и кетопроизводные многоатомных спиртов, так называемые углеводы общей формулы  $C_n(H_2O)_m$ . Они являются теми кирпичиками, из которых построен весь растительный мир, и незаменимыми элементами многих биосистем животных и человека, в частности нуклеиновых кислот. Они же являются основным источником физической и духовной энергии живого организма. Название углеводы происходит от того, что все альдегидо- и кетоспирты, начиная от простейших, таких как гликолевый альдегид  $HOCH_2OH$  и диоксиацетон  $HOCH_2COCH_2OH$ , и до самых сложных полисахаридов имеют состав  $C_n(H_2O)_m$  или  $C_n(H_2O)_{m-1}$ , который показывает, что в структуре их молекул нет никаких других сочетаний атомов, кроме углерода и воды. Из-за сладкого вкуса многих углеводов и присутствия среди них таких веществ, как обычный сахар  $C_{12}H_{22}O_{11}$  они получили название сахаров. Целесообразно начать рассмотрение свойств альдегидо- и кетоспиртов с углеводов. Углеводы можно разделить на простые с общей формулой  $C_n(H_2O)_m$  и сложные с составом  $\{C_n(H_2O)_{m-1}\}_x$ , где  $x$  изменяется от двух до десятков тысяч. Соединения состава  $C_n(H_2O)_m$  носят название моносахаридов и по числу атомов углерода  $n$  в молекуле подразделяются на тетразы  $C_4H_8O_4$  (например, эритрозы), пентозы  $C_5H_{10}O_5$  (например, рибозы), гексозы  $C_6H_{12}O_6$  (например,

глюкозы и фруктозы). Соединения состава  $\{C_n(H_2O)_{n-1}\}_x$  с  $x = 2$  носят название дисахаридов,  $x = 3$  - трисахаридов,  $x = 4-10$  – олигосахаров. Если  $x$  велико, то соединения являются полисахаридами. К их числу относятся энергетические углеводы (крахмал, гликоген) и структурные углеводы (целлюлоза), создающие устойчивую структуру растений.

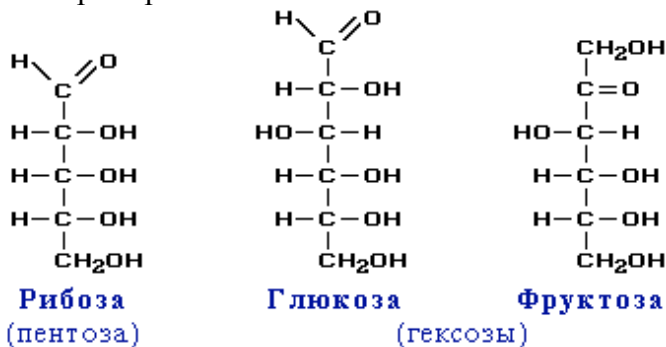
Большинство углеводов, используемых в пищу, под действием ферментов пищеварительного тракта гидролизуются до глюкозы и фруктозы, которые поступают в клетки. По способности к гидролизу углеводы делятся на простые – моносахариды и сложные – олигосахариды и полисахариды. Моносахариды не гидролизуются с образованием более простых углеводов. Сложные углеводы гидролизуются до моносахаридов. В молекулах олигосахаридов содержится от 2 до 10 моносахаридных остатков, в полисахаридах – от 10 до 3000–5000.

## 2. Моносахариды. Проекционные формулы Фишера. D и L - ряды.

### Таутомерия. Пирозная и фуранозная формы

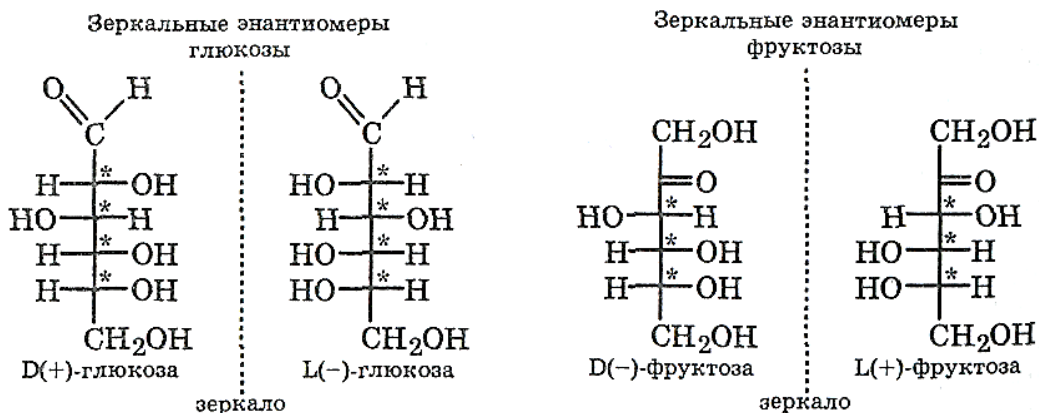
Моносахариды – это простейшие сахаристые вещества, сладкие на вкус, растворимые в воде, оптически активные, которые подвергаются брожению и не подвергаются гидролизу. В зависимости от числа атомов кислорода, в большинстве случаев равного числу углеродных атомов, моносахариды делятся на тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы, октозы и т. д. По химическому строению моносахариды относятся к многоатомным оксиальдегидам или оксикетонам. Поэтому различают альдозы и кетозы.

В природе наиболее распространены моносахариды, в молекулах которых содержится пять углеродных атомов (пентозы) или шесть (гексозы). Моносахариды – гетерофункциональные соединения, в состав их молекул входит одна карбонильная группа (альдегидная или кетонная) и несколько гидроксильных. Например:



Таким образом, моносахариды – это полигидроксиальдегиды (рибоза, глюкоза) или полигидроксикетоны (фруктоза).

Простая формула  $C_6H_{12}O_6$  изображает только одну из нескольких изомерных форм молекулы глюкозы. В молекуле глюкозы имеется 4 асимметрических атома углерода  $C^*$ , следовательно, этой формуле отвечает  $2^4 = 16$  стереоизомеров. Абсолютная пространственная конфигурация глюкозы, находящейся в простой альдегидной форме, была установлена Э. Фишером еще в прошлом веке. Он предложил для записи оптических изомеров очень удобные проекционные формулы. Ниже приведена проекционная формула D-глюкозы



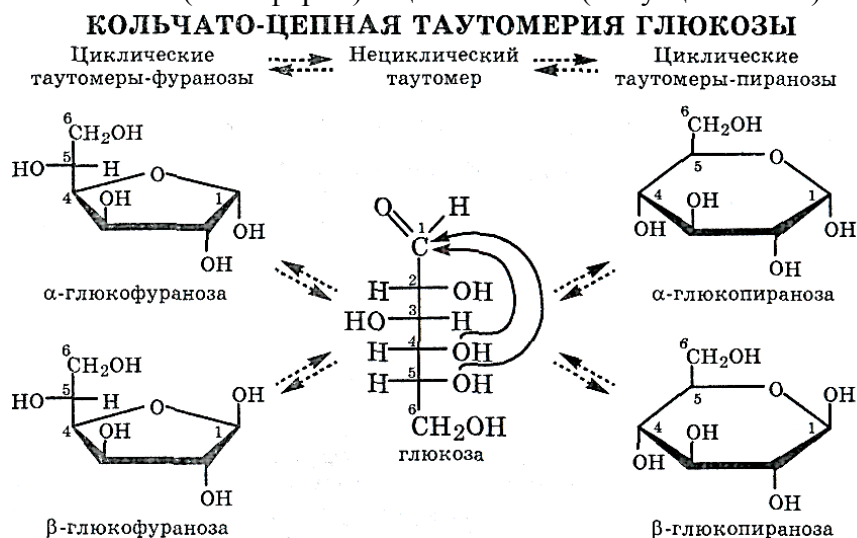


Моносахариды  $C_n(H_2O)_m$ , содержащие шестичленный цикл, называют пиранозами, пятичленный – фуранозами. В зависимости от расположения полуацетального гидроксила различают  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы.

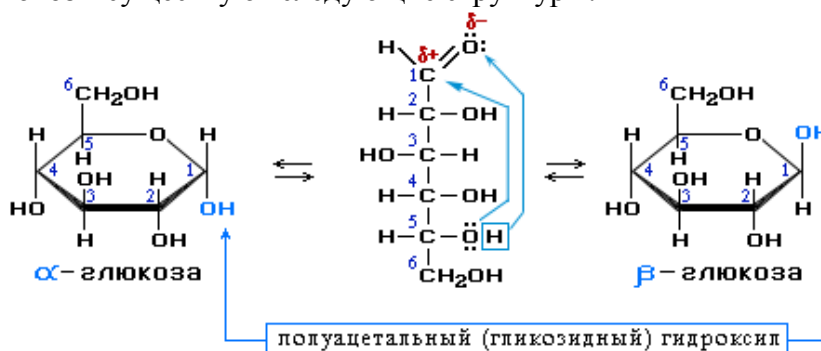
Изомерия моносахаридов определяется положением карбонильной группы, наличием асимметрических атомов углерода и существованием циклоцепной таутомерии. По современным воззрениям, моносахариды в кристаллическом состоянии представляют собой внутренние циклические полуацетали многоатомных альдегидо-или кетонспиртов. В растворах циклические формы находятся в динамическом равновесии со своими нециклическими (оксикарбонильными) формами. У моносахаридов, имеющих циклическое строение, появляется новая гидроксильная группа из карбонильного кислорода, которая называется полуацетальным, или гликозидным гидроксилом. От остальных гидроксильных групп она отличается большей реакционной способностью.

Однако не все свойства моносахаридов согласуются с таким строением. Так, моносахариды не участвуют в некоторых реакциях, типичных для карбонильной группы. Одна из гидроксигрупп отличается повышенной реакционной способностью и ее замещение на группу  $-OR$  приводит к исчезновению свойств альдегида (или кетона). Это приводит к выводу, что моносахаридам, кроме приведенных формул, свойственна также иная структура, возникающая в результате внутримолекулярной реакции между карбонильной группой с одним из спиртовых гидроксидов.

Реакция присоединения спирта к альдегиду внутри одной молекулы сопровождается ее циклизацией, т. е. образованием циклического полуацетала. Известно, что наиболее устойчивыми являются пяти- и шестичленные циклы. Поэтому, как правило, происходит взаимодействие карбонильной группы с гидроксидом при 4-м или 5-м углеродном атоме (нумерация начинается с карбонильного углерода или ближайшего к нему конца цепи). Таким образом, в результате взаимодействия карбонильной группы с одной из гидроксильных моносахариды могут существовать в двух формах: линейной (оксо-форме) и циклической (полуацетальной).

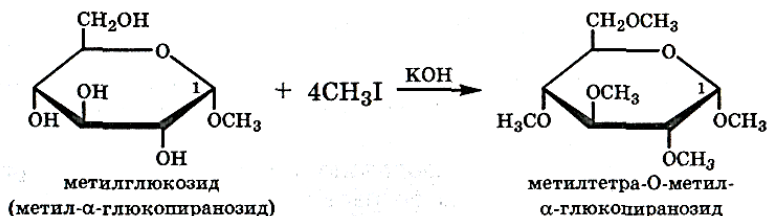


В растворах моносахаридов эти формы находятся в равновесии друг с другом. Например, в водном растворе глюкозы существуют следующие структуры:

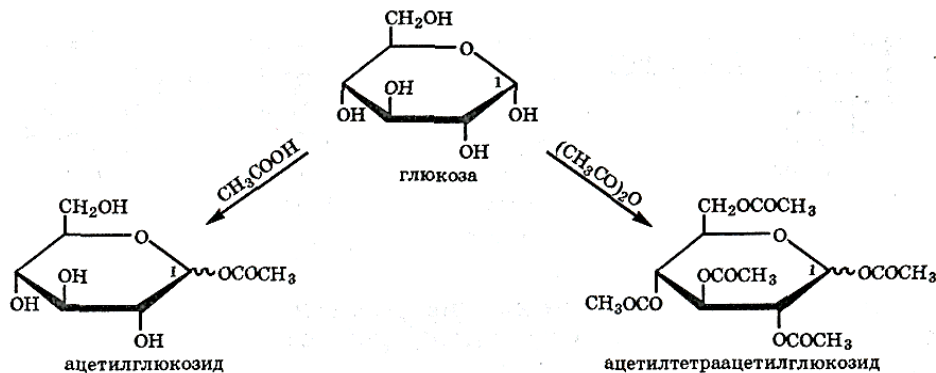




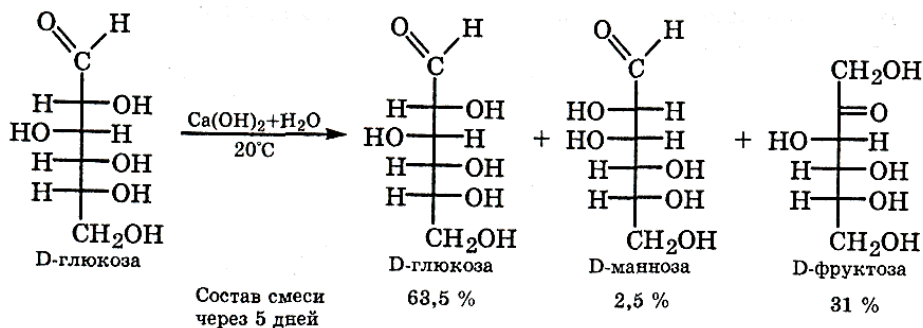
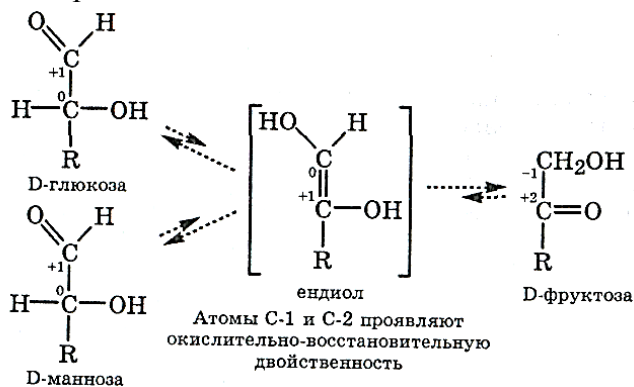
## 2. Алкилирование (метилирование)



## 3. Ацилирование

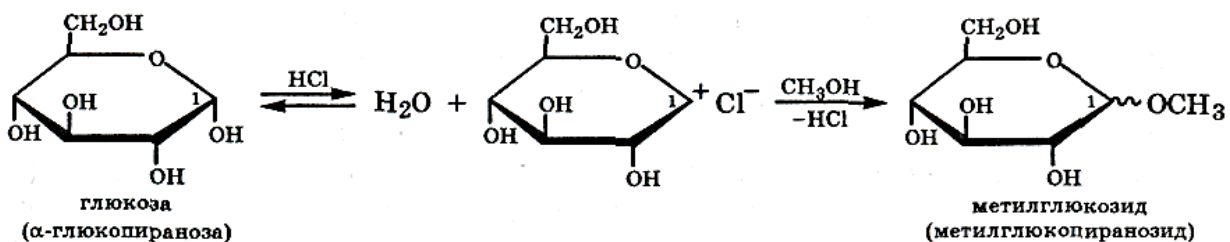


## 4. Эпимеризация в щелочной среде

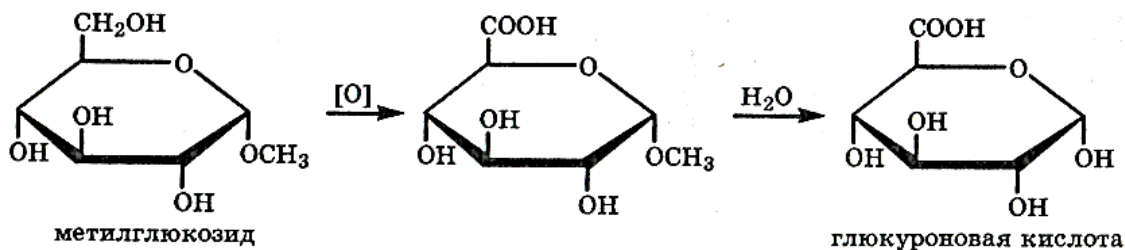
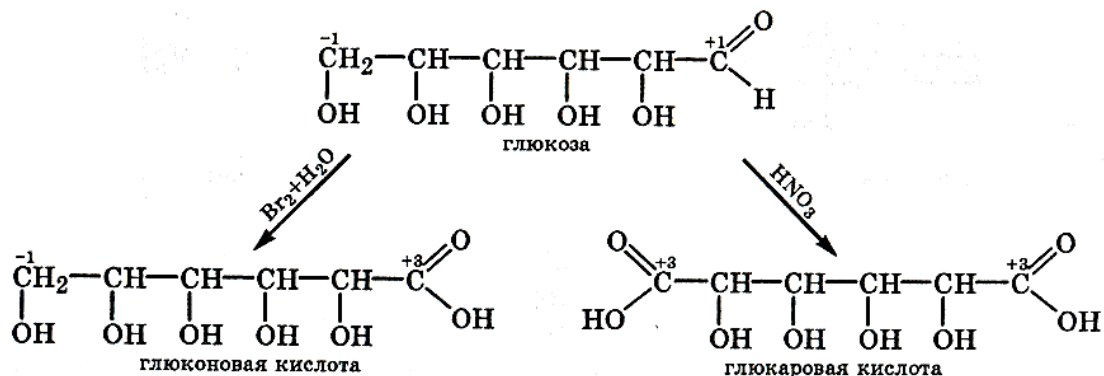


При действии щелочи альдозы могут превращаться в кетозы. Так, глюкоза с известковой водой через 5 суток дает смесь глюкозы (63%), фруктозы (31%) и маннозы (6%):

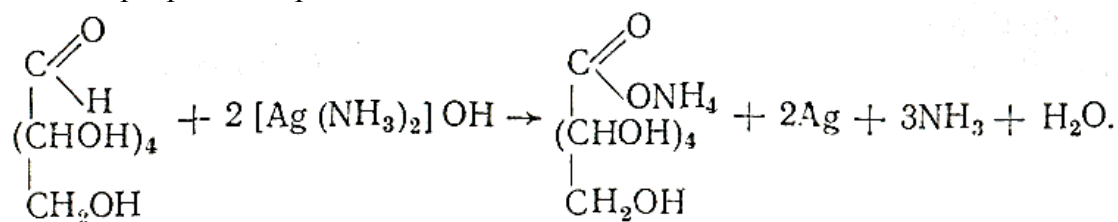
## 5. Образование гликозидов



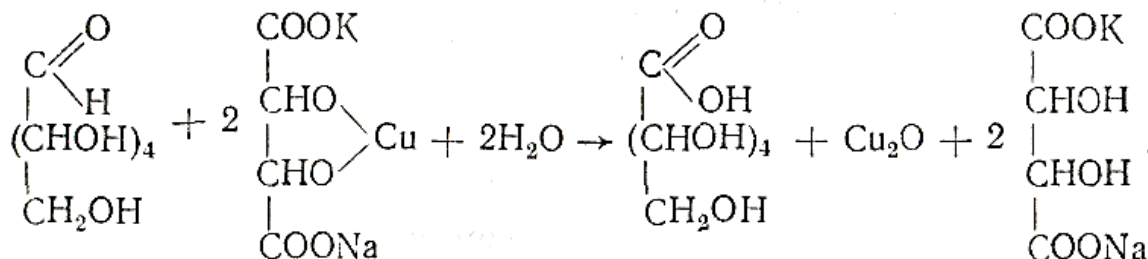
## 6. Окисление глюкозы.



Образование серебряного зеркала

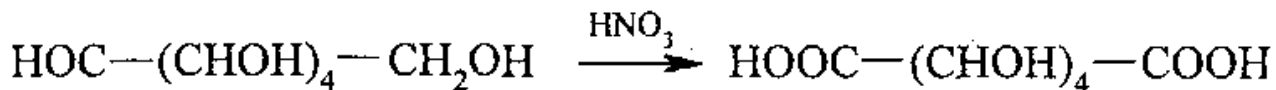


Реакция глюкозы с фелинговой жидкостью протекает весьма сложно, но сводится к окислению глюкозы и образованию оксида меди (I). Реактив Фелинга, так же как и аммиачный раствор оксида серебра, служит для обнаружения карбонильной группы в сахарах:

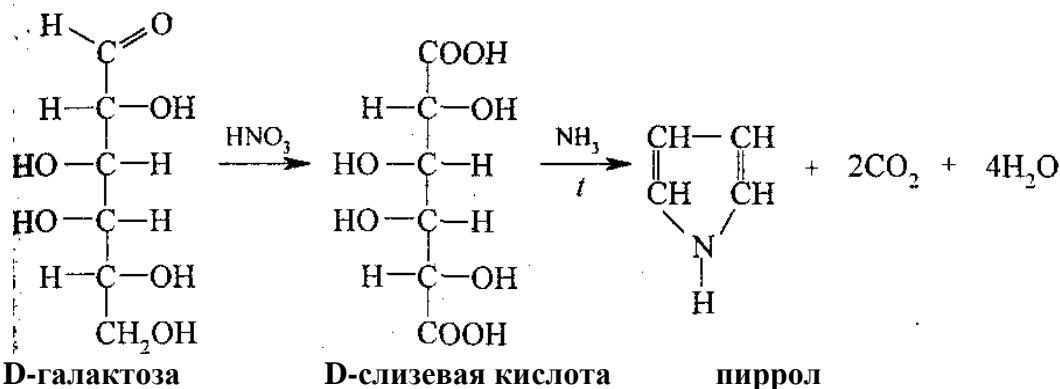


Качественную реакцию с фелинговой жидкостью можно применять и при количественных определениях содержания углеводов.

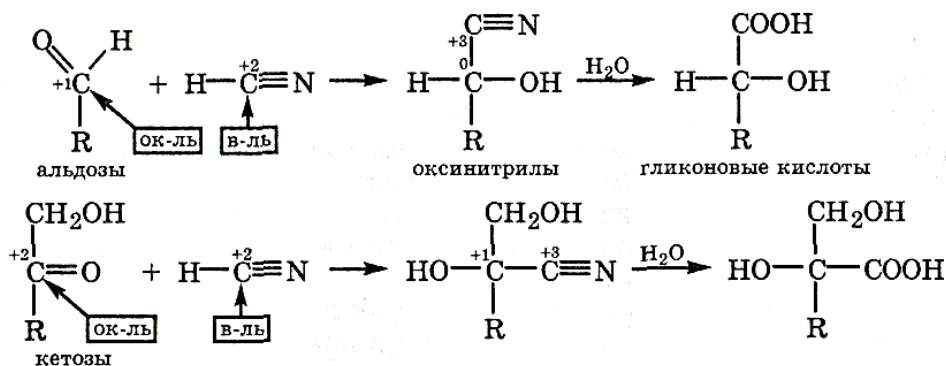
Окисление хлорной или бромной водой воздействует преимущественно на альдегидную группу, которая окисляется до COOH. Окисление HNO<sub>3</sub> (конц.) воздействует еще и на первичную спиртовую группу CH<sub>2</sub>OH и образуется сахарная кислота:



D-Галактоза при окислении азотной кислотой образует слизевую кислоту, широко используемую в синтезе пятичленного ароматического гетероцикла – пиррола:

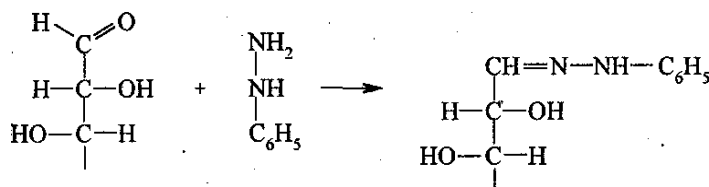


### 7. Взаимодействие с HCN



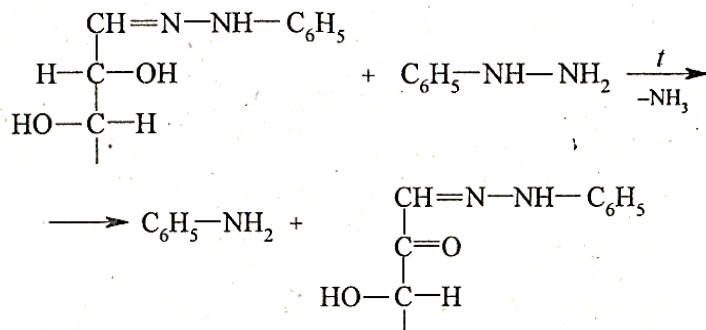
### 8. Взаимодействие с фенилгидразином

Альдегидспирты (альдозы) при нагревании с фенилгидразином образуют фенилгидразоны. Реакция идет со сдвигом равновесия изомерных форм глюкозы в сторону открытой альдегидной формы, которая и реагирует:

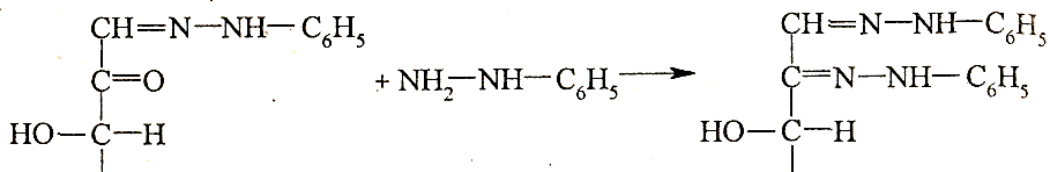


фенилгидразон D-глюкозы

При избытке фенилгидразина происходит дегидрирование соседней группировки:



Затем кетогруппа реагирует со вторым фенилгидразином и образуются желтые кристаллические вещества – озоны:

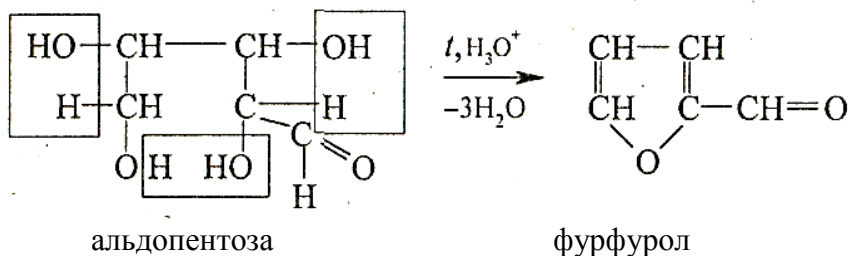


озон глюкозы

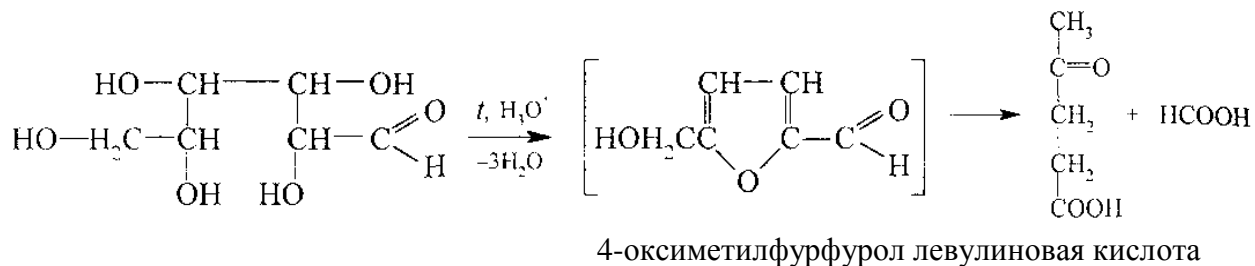
Озаны имеют четкие температуры плавления и это позволяет использовать их для идентификации сахаров.

#### 9. нагревание

Пентозы при нагревании с минеральными кислотами отщепляют воду и образуют фурфурол:



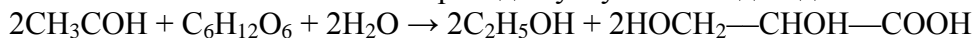
Альдогексозы при этом образуют левулиновую и муравьиную кислоты:



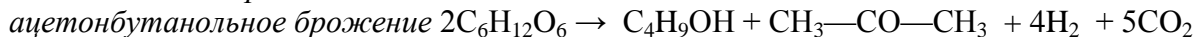
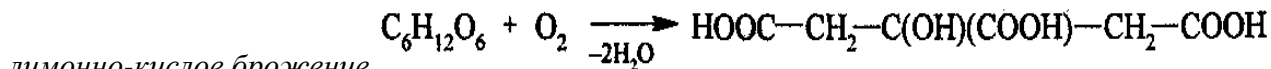
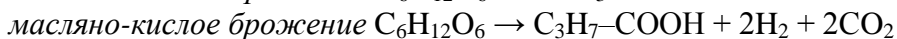
Фурфурол с флороглюцином и соляной кислотой дает вишнево-красное окрашивание. Эта реакция является качественной на альдопентозы и на образуемые ими полисахариды – пентозаны ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ )<sub>x</sub>. Пентозаны на 25% составляют основу листовных деревьев, входят в состав сена (15%), растительных камедей (вишневый клей, гуммиарабик) и др.

#### 10. Реакции брожения

Глюкоза как восстановитель переводит уксусный альдегид в этанол:



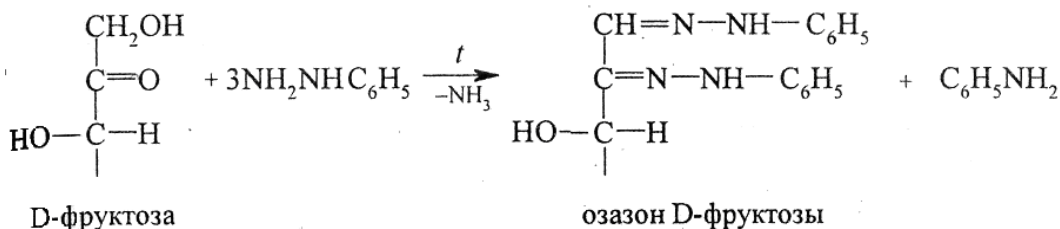
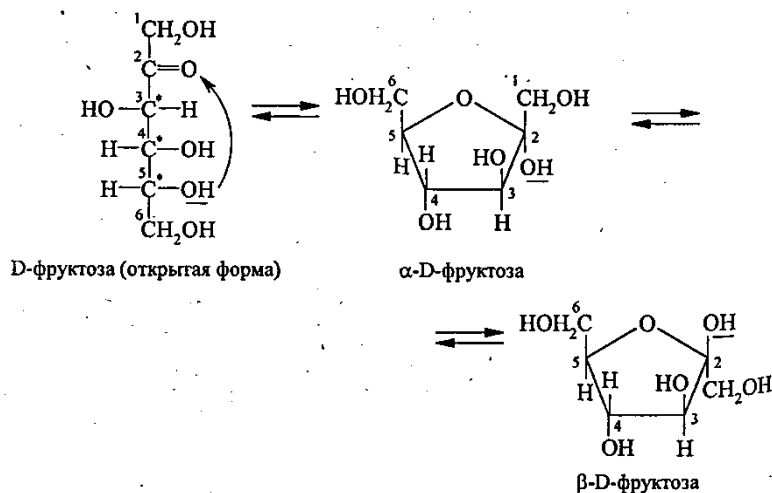
Если к бродильной жидкости добавить  $\text{NaHSO}_3$ , то уксусный альдегид выпадает в виде гидросульфитного соединения, на который ферменты дрожжей не действуют и этанол не образуется. Сбраживанию подвергаются D-глюкоза, D-манноза, D-фруктоза и D-галактоза. На другие гексозы, в том числе L-изомеры перечисленных D-гексоз, а также на пентозы дрожжи не действуют. Другие виды ферментативного брожения имеют свои специфические схемы:



Общим для всех этих видов брожения является то, что все они протекают как ферментативные процессы с участием биокатализаторов: оксигеназ (окислительных ферментов), гидрогеназ (восстановительных ферментов), декарбоксилаз (ферментов декарбоксилирования) и т. д. Специфичность протекания реакций разложения одних и тех же гексоз до тех или иных продуктов определяется природой ферментов, которые имеют различную пространственную структуру белка, разные реакционные центры (металлические или неметаллические, комплексные или простые и т. д.), пространственное экранирование реакционных центров и каналы в структуре белка для движения реагентов.

### 4. Фруктоза как представитель кетоз.

Строение и свойства, отличие от глюкозы. Структурная изомерия (положения карбонильной группы).



### 5.Олигосахариды (дисахариды).

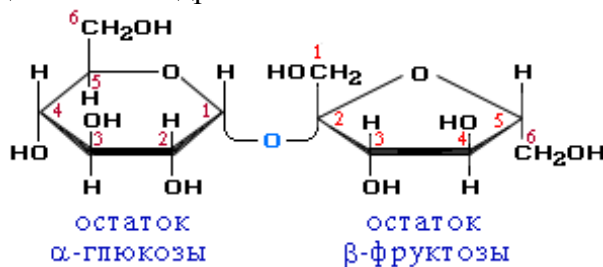
**Восстанавливающие дисахариды: мальтоза, лактоза, целлобиоза.**

**Их образование, строение.**

**Невосстанавливающие дисахариды (сахароза). Образование и строение. Гидролиз.**

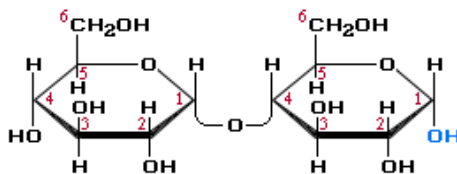
Дисахариды – это углеводы, молекулы которых состоят из двух остатков моносахаридов, соединенных друг с другом за счет взаимодействия гидроксильных групп (двух полуацетальных или одной полуацетальной и одной спиртовой). Примером наиболее распространенных в природе дисахаридов является сахароза (свекловичный или тростниковый сахар).

Молекула сахарозы состоит из остатков глюкозы и фруктозы, соединенных друг с другом за счет взаимодействия полуацетальных гидроксидов.

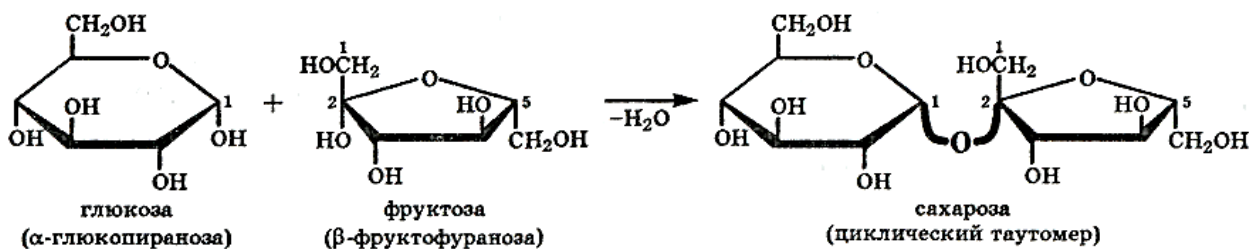
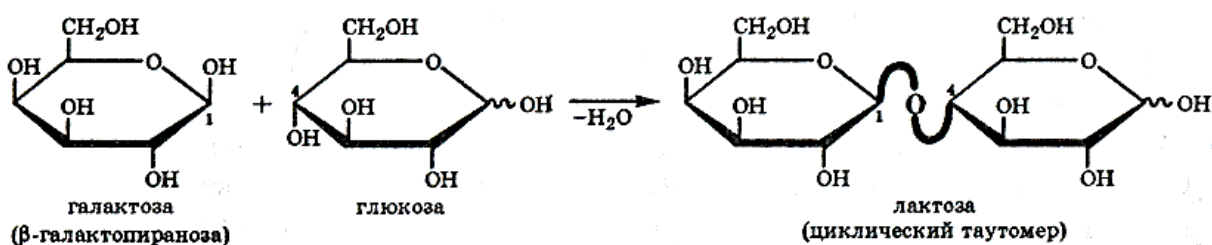
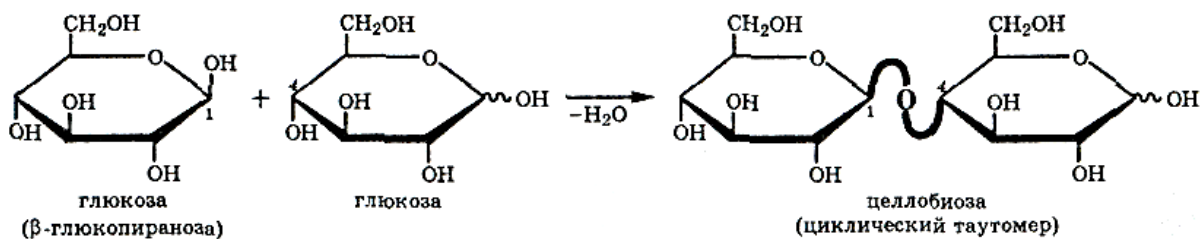
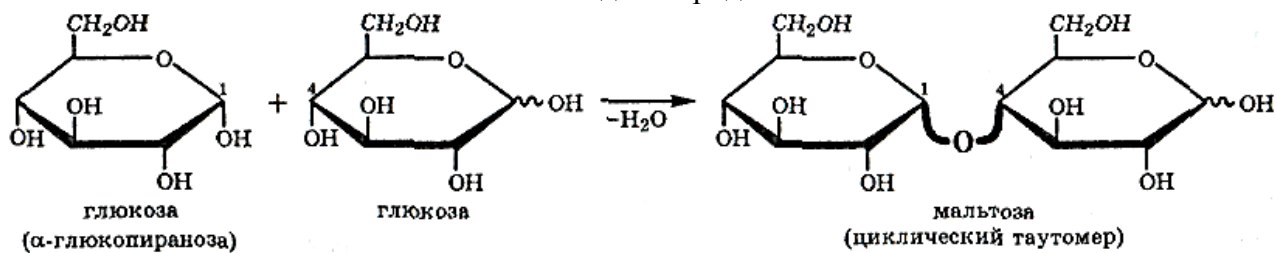


Сахароза, находясь в растворе, не вступает в реакцию «серебряного зеркала», так как не способна образовывать открытую форму. Подобные дисахариды называют невосстанавливающими, т. е. не способными окисляться.

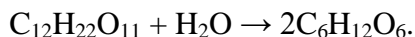
Существуют дисахариды, в молекулах которых имеется свободный полуацетальный гидроксил, в водных растворах таких сахаров существуют равновесие между открытой и циклической формами молекул. Такие дисахариды легко окисляются, т. е. являются восстанавливающими, например, мальтоза.



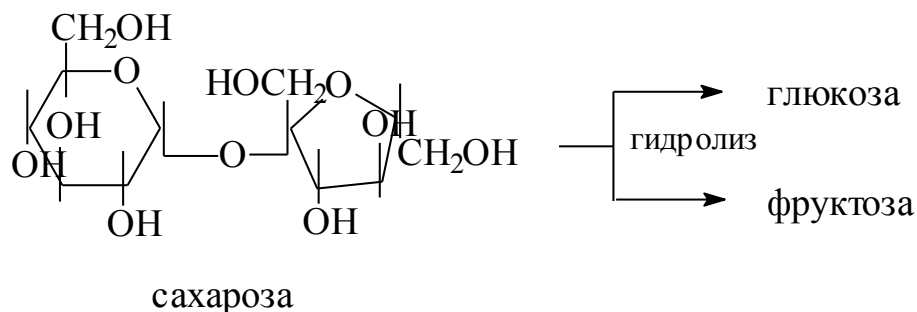
### Синтез дисахаридов.



Для дисахаридов характерна реакция гидролиза, в результате которой образуются две молекулы моносахаридов:



**Сахарозу** называют также *тростниковым* или *свекловичным сахаром*. Сахароза отличается от других дисахаридов тем, что содержит фруктофуранозное кольцо и гликозидная связь соединяет аномерные центры обоих сахаров в молекуле сахарозы.



Поскольку в образовании ацетала участвуют оба аномерных атома углерода, сахароза не относится к восстанавливающим сахарам. Она не реагирует ни с реактивом Толленса, ни с раствором Бенедикта.

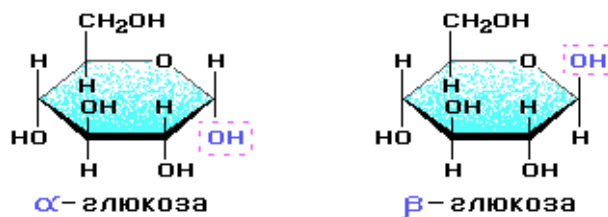
По типу дисахаридов построены молекулы других олигосахаридов и полисахаридов.



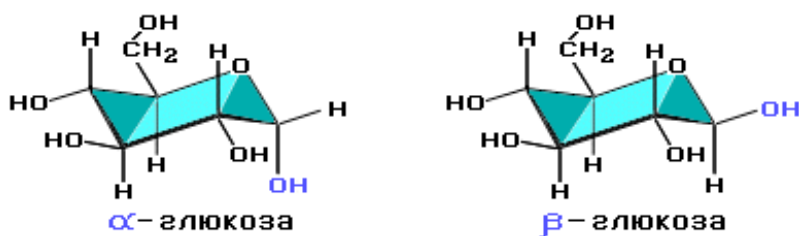
## 6. Полисахариды

Полисахариды – это природные высокомолекулярные углеводы, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов. Основные представители – крахмал и целлюлоза – построены из остатков одного моносахарида – глюкозы. Крахмал и целлюлоза имеют одинаковую молекулярную формулу:  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , но совершенно различные свойства. Это объясняется особенностями их пространственного строения.

Крахмал состоит из остатков  $\alpha$ -глюкозы, а целлюлоза – из  $\beta$ -глюкозы, которые являются пространственными изомерами и отличаются лишь положением одной гидроксильной группы (выделена цветом):

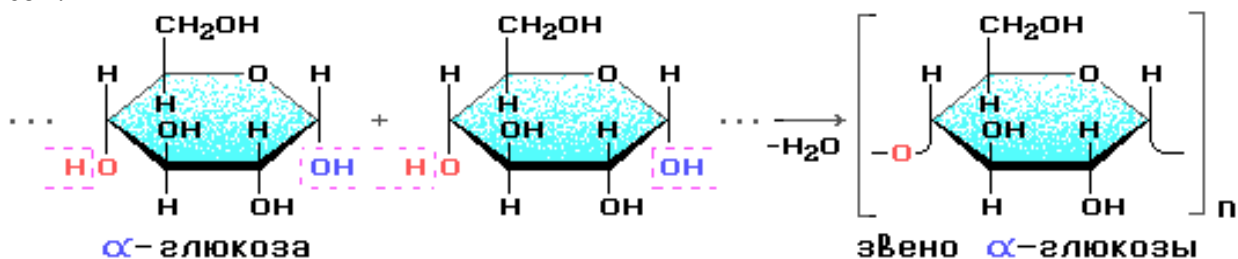


С учетом пространственного строения шестичленного цикла формулы этих изомеров имеют вид:



### Крахмал

Крахмалом называется смесь двух полисахаридов, построенных из остатков циклической  $\alpha$ -глюкозы.

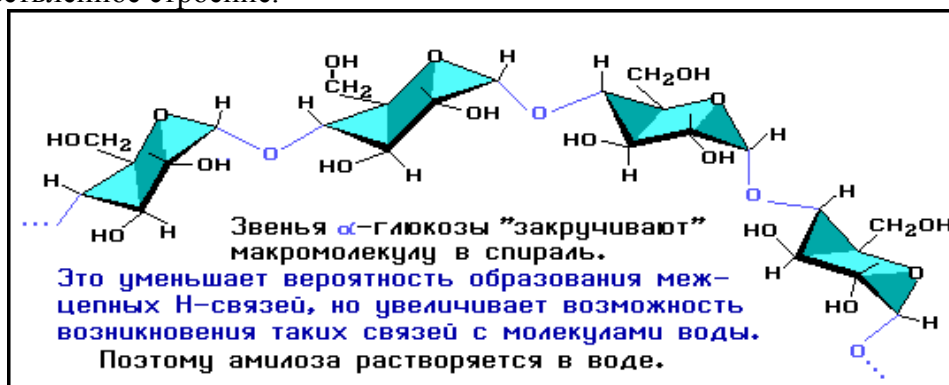


В его состав входят:

амилоза (внутренняя часть крахмального зерна) – 10–20 %;

амилопектин (оболочка крахмального зерна) – 80–90 %.

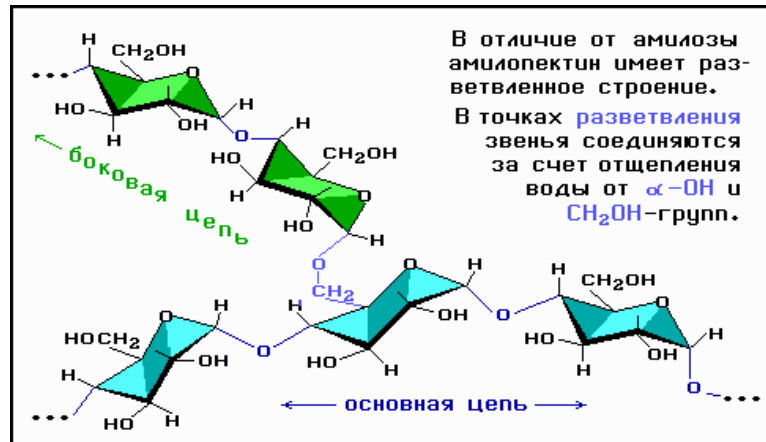
Цепь амилозы включает 200–1000 остатков  $\alpha$ -глюкозы (средняя молекулярная масса 160 000) и имеет неразветвленное строение.



Макромолекула амилозы представляет собой спираль, каждый виток которой состоит из шести звеньев  $\alpha$ -глюкозы. При взаимодействии амилозы с иодом в водном растворе молекулы иода входят во внутренний канал спирали, образуя так называемое соединение включения. Это со-

единение имеет характерный синий цвет. Данная реакция используется в аналитических целях для обнаружения как крахмала, так и иода (иодкрахмальная проба).

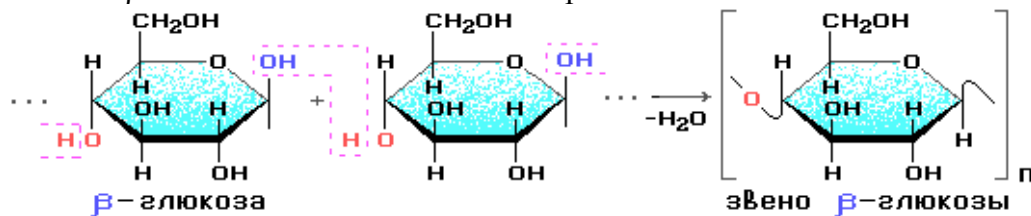
Амилопектин состоит из разветвленных макромолекул, молекулярная масса которых достигает 1–6 млн.



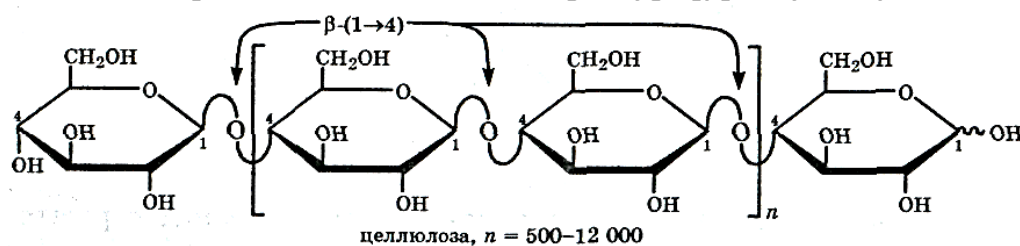
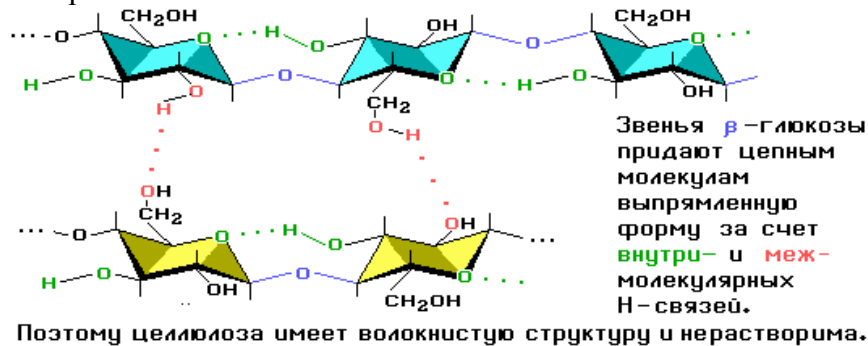
Подобно амилопектину построен гликоген (животный крахмал). Полисахарид *гликоген* снабжает организм животных глюкозой при повышенных физических нагрузках, а также в промежутках между приемами пищи. Он запасается преимущественно в печени и скелетной мускулатуре. Гликоген очень напоминает амилопектин, но в гликогене степень разветвления значительно выше. Гликоген можно рассматривать как структурный и функциональный аналог растительного крахмала у животных.

Целлюлоза (клетчатка) – наиболее распространенный растительный полисахарид. Этот биополимер обладает большой механической прочностью и выполняет роль опорного материала растений, образуя стенку растительных клеток. Используется в производстве волокон и бумаги.

В большом количестве целлюлоза содержится в древесине и хлопке. Цепи целлюлозы построены из остатков  $\beta$ -глюкозы и имеют линейное строение.

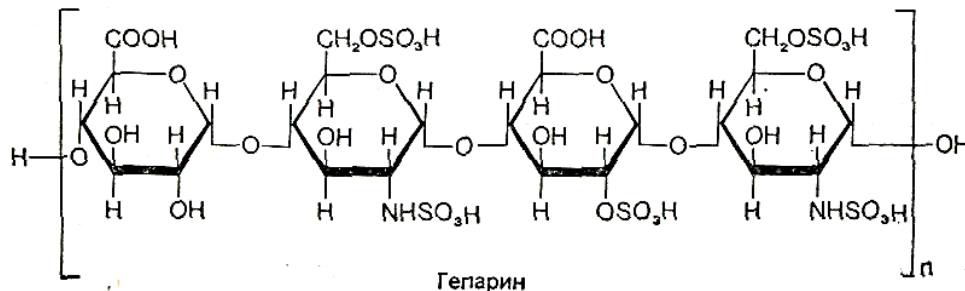


Молекулярная масса целлюлозы – от 400 тыс. до 2 млн. Целлюлоза относится к наиболее жесткоцепным полимерам.



**Мукополисахариды** относятся к высокомолекулярным гетерополи-сахаридам, образующим комплексные соединения с белками. Они являются основными компонентами слизи (слюны, кишечного сока, суставов). Основными представителями этой группы углеводов являются гепарин, гиалуроновая и хондроитинсерная кислоты.

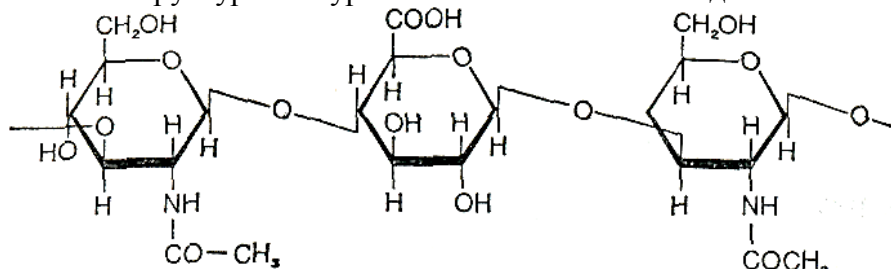
*Гепарин* является представителем гетерополисахаридов. Это полимер с молекулярной массой 20 000, состоящий из остатков глюкуроновой кислоты,  $\alpha$ -D-глюкозамина и сеоной кислоты:



Гепарин

Гепарин препятствует свертыванию крови и поэтому широко используется в качестве антикоагулянта при переливании крови, а также для профилактики и лечения тромбозов.

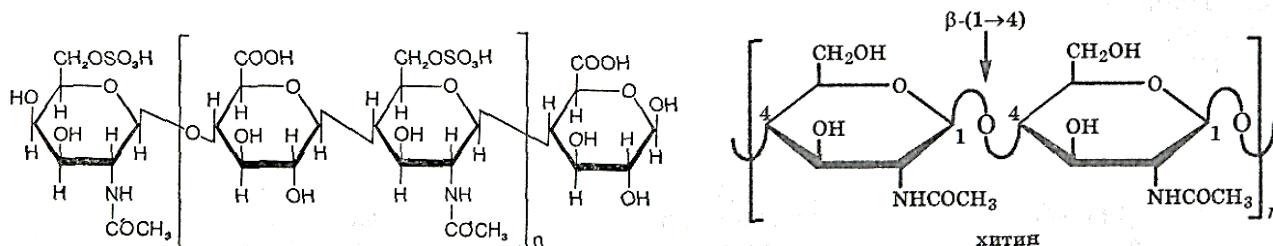
*Гиалуроновая кислота* – гетерополисахарид, молекула которого образована остатками N-ацетил- $\beta$ -D-глюкозамина и  $\beta$ -D-глюкуроновой и уксусной кислот. Глюкозамин соединен с кислотой (3-(1,4)-связью). Структура гиалуроновой кислоты имеет вид



Молекулярная масса гиалуроновой кислоты – от 270 до 500 тыс. Благодаря ионизации карбоксильных групп гиалуроновая кислота взаимодействует с молекулами воды, различными ионами, образует высокомолекулярные комплексы с белками, растворы ее обладают большой вязкостью. Гиалуроновая кислота обнаружена в синовиальной жидкости, сухожилиях, в стекловидном теле глаза, пупочном канатике, злокачественных опухолях. В организме человека и животных гиалуроновая кислота играет большую роль в процессах проницаемости клеточных мембран, оплодотворения и в формировании защитных свойств организма от инфекции.

*Хондроитинсерная кислота* – высокомолекулярный гетерополисахарид (молекулярная масса 40 000-50 000). При его гидролизе образуется N-ацетилгалактозамин, глюкуроновая, уксусная и серная кислоты. В процессе синтеза хондроитинсерной кислоты N-ацетилгалактозамин может соединяться с глюкуроновой кислотой  $\beta$ -1,3 или  $\beta$ -1,4-гликозидными связями.

В зависимости от структуры и составных компонентов хондроитин-сульфаты могут находиться в трех формах – А, В и С. Структурное отличие хондроитинсульфатов А и С определяется положением сульфатных остатков. В хондроитинсульфате А-сульфатная группа соединена сложноэфирной связью с С-4 N-ацетилгалактозамина, а в хондроитинсульфате С она соединена с С-6. В молекуле хондроитинсульфата  $\beta$ -глюкуроновая кислота замещена ее изомером – идуроновой кислотой.



Хондроитинсерная кислота

ХИТИН

## ЛЕКЦИЯ №8 “Аминокислоты и белки”

### План

1. Аминокислоты и их свойства.
2. Белки: функции, структуры и классификация
3. Цветные реакции белков

### 1. Аминокислоты и их свойства.

Аминокислоты – органические соединения, содержащие два типа функциональных групп с противоположными свойствами: аминогруппу ( $-\text{NH}_2$ ) и карбоксильную группу ( $-\text{COOH}$ ). Они играют исключительно важную роль в жизни животных и растительных организмов. Замечательным свойством живого является способность соединять аминокислоты друг с другом в различных комбинациях и последовательностях с образованием различных полиамидов: пептидов и белков, проявляющих совершенно разные свойства. Условно считают, что пептиды содержат до 100, а белки – свыше 100 аминокислотных остатков.

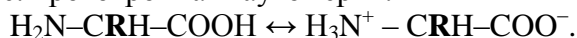
Молекулярная масса пептидов до 10 тыс., а у белков – от 10 тыс. до нескольких миллионов.

Аминокислоты рассматриваются как производные карбоновых кислот, в которых положение аминогруппы относительно карбоксильной принято указывать буквами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и т. д., что равносильно цифрам 2, 3, 4 и т. д. соответственно.

Хотя в природных объектах и обнаружено около 300 разных аминокислот, но в состав большинства пептидов и белков входят 20 наиболее часто встречающихся и поэтому важных аминокислот, причем все они  $\alpha$ -аминокислоты. В  $\alpha$ -аминокислотах карбоксильная и аминогруппы связаны с одним и тем же углеродным атомом ( $\text{C}_\alpha$ ), у которого, кроме того, имеется заместитель R.

Физические свойства. Аминокислоты – твердые кристаллические вещества с высокой температурой плавления, при плавлении разлагаются. Хорошо растворимы в воде, водные растворы электропроводны. Эти свойства объясняются тем, что молекулы аминокислот существуют в виде внутренних солей, которые образуются за счет переноса протона от карбоксила к аминогруппе.

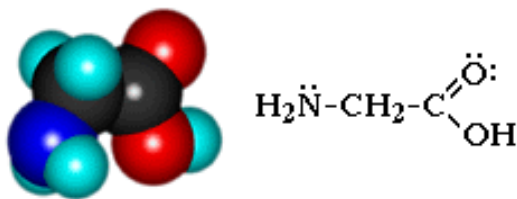
Молекулы  $\alpha$ -аминокислот содержат две различные кислотно-основные группы, т. е. являются амфолитами. Вследствие этого в их молекулах происходит перенос протона с карбоксильной группы на аминогруппу, т. е. прототропная таутомерия.



Биполярно-ионная структура молекул  $\alpha$ -аминокислот проявляется в их физических свойствах: аминокислоты – бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, нелетучи, большинство их растворимы в воде и практически совсем нерастворимы в неполярных органических растворителях.

Кристаллическая решетка аминокислот – ионная, так как она стабилизирована электростатическими силами притяжения между противоположно заряженными ионизованными группами соседних молекул.

Простейший представитель – аминокислота  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  – глицин.



Аминокислоты классифицируют по двум структурным признакам.

В зависимости от взаимного расположения амино- и карбоксильной групп аминокислоты подразделяют на  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ - и т. д.



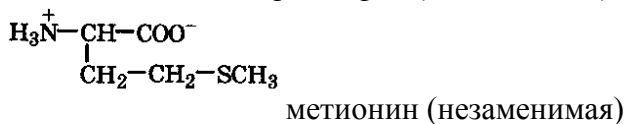
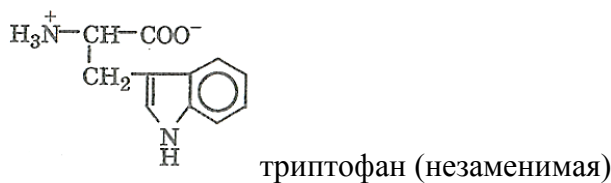
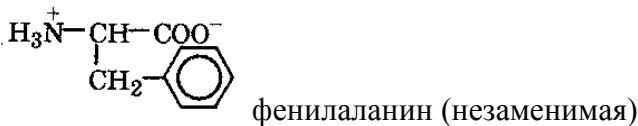
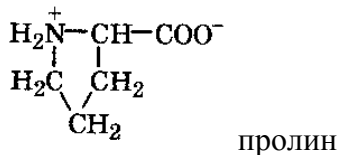
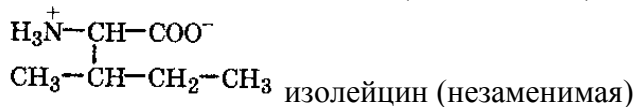
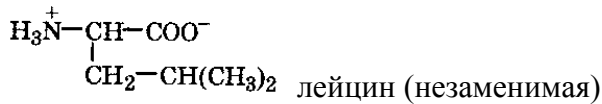
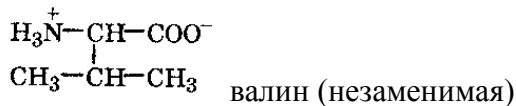
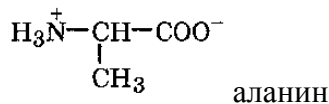
Во всех (кроме глицина) природных  $\alpha$ -аминокислотах  $\alpha$ -углеродный атом асимметрический, причем у большинства этих соединений (кроме изолейцина и треонина) имеется только один хиральный центр. Поэтому они существуют в виде двух оптических изомеров (L- и D-энантиомеров). Почти все природные  $\alpha$ -аминокислоты имеют L-форму, а D-аминокислоты, как правило, не усваиваются живыми организмами. Интересно, что большинство аминокислот L-ряда имеют сладкий вкус,  $\alpha$ -аминокислоты D-ряда – горькие или безвкусные.

Основным источником  $\alpha$ -аминокислот для живых систем служат пищевые белки. Многие  $\alpha$ -аминокислоты синтезируются в организме животных, но некоторые не синтезируются и должны поступать с пищей.

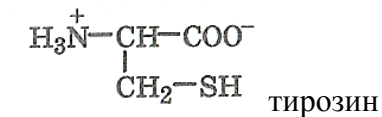
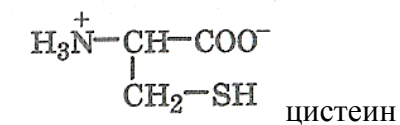
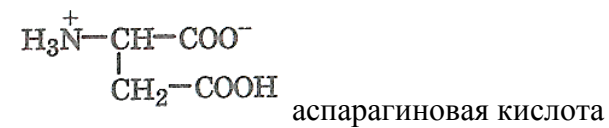
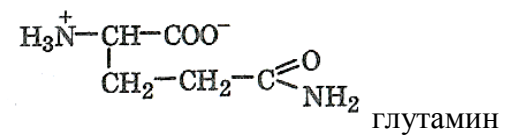
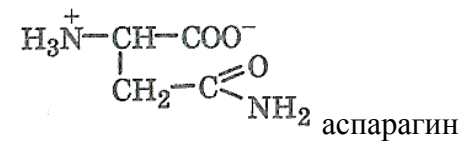
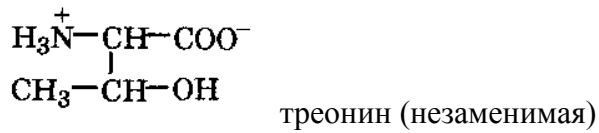
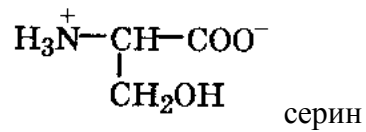
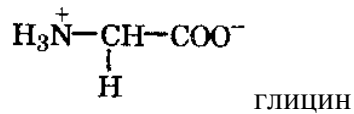
Это *незаменимые аминокислоты*: валин, гистидин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, треонин, триптофан, фенилаланин. Остальные аминокислоты могут синтезироваться в организме животных, их называют *заменимыми*: аланин, аргинин, аспарагин, аспарагиновая кислота, глицин, глутамин, глутаминовая кислота, пролин, серин, цистеин, тирозин.

Интересный факт подметил Ю.А. Жданов (1968 г.): у большинства незаменимых кислот сумма степеней окисления углеродных атомов положительная, а у большинства заменимых – отрицательная. Это, по-видимому, указывает на то, что заменимые аминокислоты по сравнению с незаменимыми эволюционно более молоды, т. е. что они возникли уже в окислительной атмосфере и поэтому содержат больше атомов электроотрицательных элементов (O, N, S).

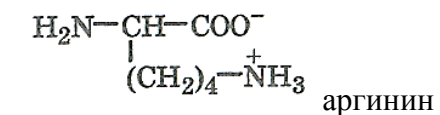
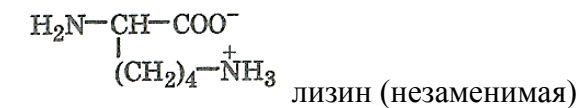
**$\alpha$ -аминокислоты с неполярным (гидрофобным) заместителем:**



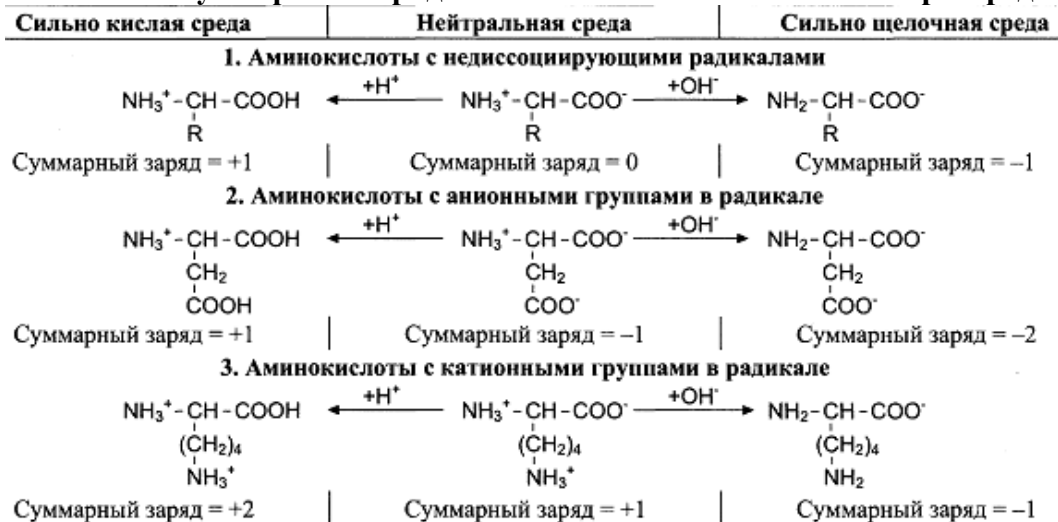
**α-аминокислоты с полярным (гидрофильным) заместителем:**



**α-аминокислоты – основные:**

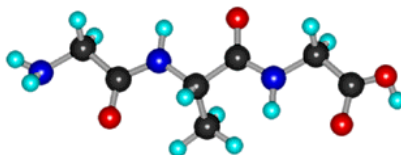


## Изменение суммарного заряда аминокислот в зависимости от pH среды



При взаимодействии двух молекул α-аминокислот происходит реакция между аминогруппой одной молекулы и карбоксильной группы – другой. Это приводит к образованию дипептида.

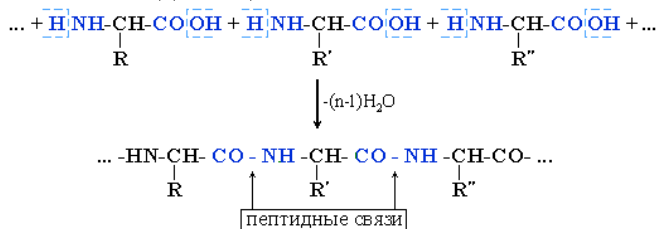
Из трех молекул α-аминокислот (глицин + аланин + глицин) образуется трипептид: H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CO-NH-CH(CH<sub>3</sub>)-CO-NH-CH<sub>2</sub>COOH.



Аналогично происходит образование тетра-, пента- и полипептидов. Молекулярные массы различных белков (полипептидов) составляют от 10 тыс. до нескольких миллионов. Макромолекулы белков имеют стереорегулярное строение, исключительно важное для проявления ими определенных биологических свойств. Несмотря на многочисленность белков, в их состав входят остатки лишь 22 α-аминокислот.

### 2 Белки: функции, структуры и классификация

Белки (полипептиды) – биополимеры, построенные из остатков α-аминокислот, соединенных пептидными (амидными) связями. Формально образование белковой макромолекулы можно представить как реакцию поликонденсации α-аминокислот:



Функции белков в природе универсальны:

- каталитические (ферменты);
- регуляторные (гормоны);
- структурные (кератин шерсти, фиброин шелка, коллаген);
- двигательные (актин, миозин);
- транспортные (гемоглобин);
- запасные (казеин, яичный альбумин);
- защитные (иммуноглобулины) и т. д.

Свойства пептидов и белков зависят не только от числа и типа входящих в их состав аминокислот, но также от последовательности, в которой аминокислоты соединены между собой.

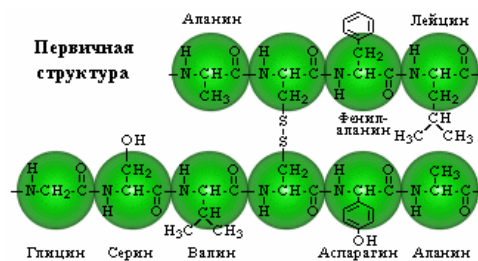
Особый характер белка связан не только с длиной и сложностью входящих в его состав пептидных цепей, но также и с тем способом, которым живые организмы синтезируют его в специфических конформациях и с различной степенью гидратации.



Разнообразные функции белков определяются  $\alpha$ -аминокислотным составом, а также строением их высокоорганизованных макромолекул.

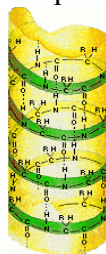
Выделяют четыре уровня структурной организации белков.

Первичная структура – определенная последовательность  $\alpha$ -аминокислотных остатков в полипептидной цепи.



Вторичная структура – конформация полипептидной цепи, закрепленная множеством водородных связей между группами N–H и C=O.

Одна из моделей вторичной структуры –  $\alpha$ -спираль.



Третичная структура – форма закрученной спирали в пространстве, образованная главным образом за счет дисульфидных мостиков  $-S-S-$ , водородных связей, гидрофобных и ионных взаимодействий.



Четвертичная структура – агрегаты нескольких белковых макромолекул (белковые комплексы), образованные за счет взаимодействия разных полипептидных цепей.



Белки, дающие при гидролизе исключительно аминокислоты, называются **простыми** (протеинами). В зависимости от их свойств и биологических функций белки подразделяются на множество подгрупп.

1. **Альбумины** растворимы в воде, свертываются при нагревании, нейтральны, сравнительно трудно осаждаются растворами солей. Примерами их могут служить альбумин белка куриного яйца, альбумин кровяной сыворотки, молочный альбумин.

2. **Глобулины** нерастворимы в воде, но растворяются в очень слабых растворах солей. Более концентрированными растворами солей они вновь осаждаются. Осаждение происходит при меньшей концентрации, чем та, которая необходима для осаждения альбуминов. Эти белки являются очень слабыми кислотами. Примерами глобулинов могут служить фибриноген, глобулин кровяной сыворотки, глобулин мышечной ткани, глобулин белка куриного яйца. Таким образом, в белке куриного яйца, в крови, в мышечной ткани находятся и глобулины, и альбумины. Из глобулинов состоят и многие растительные белки.

3. **Гистоны** – белки основного характера. Они содержатся в нуклеопротеидах лейкоцитов и красных кровяных шариках.

4. **Протамины** не содержат серы, обладают сравнительно сильными основными свойствами, дают кристаллические соки. Они содержатся (в составе нуклеопротеидов) в сперматозоидах рыб и считаются простейшими из белковых веществ.

5. **Проламины** содержатся в зернах различных хлебных злаков. Замечательной их особенностью является растворимость в 80%-ном спирте. Представителем этих белков может служить глиадин, составляющий главную часть клейковины.

6. **Склеропротеины** – это нерастворимые белки, из которых состоят наружные покровы тел животных, они содержатся также в скелете и в соединительной ткани. К ним относятся кератин, коллагены, эластин, фиброин.

Кератин является главной составной частью волос, рогов, копыт, ногтей, перьев, верхнего слоя кожи. Скорлупа куриного яйца состоит из извести и кератина. Если растворить известь скорлупы яйца в кислоте, то остается мягкая пленка, состоящая из кератина. Кератин богат серой.

Коллагены содержатся в хрящах, т. е. из них состоит соединительная ткань. Кости позвоночных животных состоят из неорганических веществ (фосфата и карбоната кальция), жира и коллагенов.

Эластин входит в состав сухожилий и других эластичных соединительных тканей.

Нити сырого шелка состоят из белкового вещества – фиброина, покрытого серицином – белковым веществом, играющим роль шелкового клея. При кипячении с водой шелк освобождается от серицина, который при этом переходит в раствор.

**Сложные** белки, или протеиды, являются соединениями белков с небелковой частью. В зависимости от природы небелковой части различают несколько подгрупп протеидов.

1. **Фосфоропротеиды.** В их состав входит фосфорная кислота. Они в противоположность протаминам, обладающим основными свойствами, имеют кислотный характер.

Главным представителем фосфоропротеидов является казеин молока. Он обладает настолько явно выраженным кислотным характером, что разлагает углекислые соки с выделением двуокси углерода. Казеин растворяется в слабых растворах щелочей, образуя с ними соли. Так, в молоке казеин содержится в виде кальциевой соли.

2. **Нуклеопротеиды** содержатся в клеточных ядрах. При осторожном гидролизе они расщепляются на белки и нуклеиновые кислоты.

3. **Хромопротеиды** – сочетание белков с окрашенными веществами. Из хромопротеидов наиболее изучен гемоглобин – красящее вещество красных кровяных шариков. Значение гемоглобина в жизни человека и животных очень велико. Он играет роль переносчика кислорода от легких к тканям. Кроме того, гемоглобин вместе с плазмой крови осуществляет регуляцию рН крови и перенос углекислоты в организме.

4. **Гликопротеиды** встречаются в слизистых выделениях животных организмов и обуславливают свойство этих выделений вытягиваться в нити даже при сравнительно большом разбавлении. Эти белки образуются в подчелюстной железе, печени, железах желудка и кишечника.

Исследованные представители гликопротеидов являются сочетанием белков с олиго- и полисахаридами.

5. **Липопротеиды** – соединения белков с веществами, родственными жирам (фосфатидами, сфингомиелинами, а также полиеновыми пигментами типа каротина). К белкам этого типа относится, например, зрительный пурпур сетчатки глаза. При гидролизе липопротеиды распадаются на белок и растворимые в эфире жиры, лецитин и другие фосфатиды.

### 3. Цветные реакции белков

**Биуретовая реакция белков.** Раствор белка со щелочным раствором сульфата меди дает красно-фиолетовое или сине-фиолетовое окрашивание. Биуретовая реакция обусловлена наличием в молекулах белка пептидных групп  $-\text{CO}-\text{NH}-$ . Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  меди образуют комплекс с енолизированными пептидными группами белка, Окраска растворов белка при образовании медно-

го комплекса в случае биуретовой реакции может быть от синей до красной с преобладанием фиолетовой.

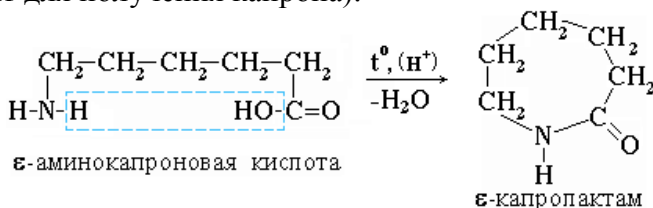
**Нингидриновая реакция белков.** Раствор белка с 1%-ным раствором нингидрина в 95%-ном растворе ацетона медленно окрашивается сине-фиолетовым (или желтовато-фиолетовым) оттенком, свидетельствующим о присутствии аминокислот, содержащих  $\alpha$ -аминогруппы. Нингидриновая реакция является одной из наиболее чувствительных для обнаружения  $\alpha$ -аминогруппы. В результате взаимодействия  $\alpha$ -аминогруппы аминокислоты или белка с нингидрином возникает Шиффово основание. Затем оно претерпевает перегруппировку, декарбоксируется и расщепляется на альдегид и аминокетогидриндамин.

**Ксантопротеиновая реакция.** Смесь раствора белка и концентрированной азотной кислоты в пробирке нагревают до кипения и кипятят около 2 мин. При нагревании раствор и осадок окрашиваются в ярко-желтый цвет, при этом осадок может полностью раствориться в результате гидролиза. Смесь охлаждают и осторожно (по стенке пробирки) приливают избыток концентрированного раствора аммиака или щелочи до щелочной реакции. Выпадающий вначале осадок кислотного альбумината растворяется, и жидкость окрашивается в ярко-оранжевый цвет. Ксантопротеиновая реакция происходит только при наличии в белках остатков ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина и триптофана). Желтоокрашенные нитросоединения образуются в результате нитрования ароматических радикалов этих аминокислот азотной кислотой. Изменение желтой окраски в оранжевую в щелочной среде обусловлено появлением хромофорной группы.

**Реакцию Паули** дают белки, содержащие в белковой молекуле остатки гистидина и тирозина. Раствор белка с 1%-ным раствором сульфаниловой кислоты в 5%-ном растворе соляной кислоты при добавлении 0,5%-ного раствора  $\text{NaNO}_2$  и 10%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  дает вишнево-красное окрашивание.

**Нитропруссидная реакция белков.** Раствор белка с насыщенным раствором сульфата аммония и 5%-ным раствором нитропруссиды натрия в щелочной среде образует красно-пурпурное окрашивание. Это доказывает, что в состав белка входит аминокислота цистеин. Нитропруссид натрия с серосодержащими органическими соединениями в щелочной среде образует комплексное соединение.

**Реакция на серу в белках.** К раствору белка приливают 30%-ный раствор едкого натра и несколько капель уксуснокислого свинца. При наличии в молекулах белка аминокислот, содержащих серу (цистеин, цистин, метионин), отщепляется сера в виде ионов  $\text{S}^{2-}$ , которые образуют с солями свинца черный осадок. Практическое значение имеет внутримолекулярное взаимодействие функциональных групп  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты, в результате которого образуется  $\epsilon$ -капролактам (полупродукт для получения капрона):

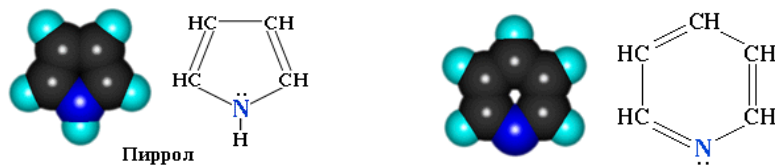


## ЛЕКЦИЯ №9 «Гетероциклические соединения»

Гетероциклические соединения – это органические вещества, содержащие в своих молекулах циклы, в образовании которых кроме атомов углерода участвуют атомы других элементов (гетеро-атомы).

Наиболее распространены гетероциклы, в состав которых входят атомы азота, кислорода или серы.

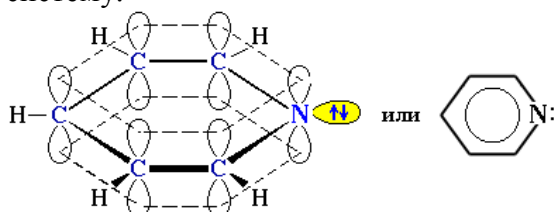
Примером кислородсодержащих гетероциклических соединений служат циклические формы моносахаридов (глюкозы, рибозы и т. п.). Некоторые азотсодержащие гетероциклы играют важную роль в природе.



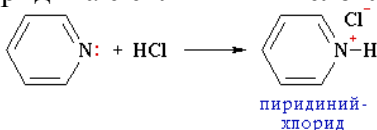
Атом азота в гетероциклах связан с углеродными атомами, поэтому такие соединения можно рассматривать как циклические амины.

Пиридин  $C_5H_5N$  – шестичленный гетероцикл с одним атомом азота. Это бесцветная жидкость с неприятным запахом, температура кипения составляет  $115\text{ }^\circ\text{C}$ . Хорошо растворяется в воде и органических жидкостях. Ядовит.

Электронное строение молекулы пиридина сходно со строением бензола. Атомы углерода и азота находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Все  $\sigma$ -связи C–C, C–H и C–N образованы гибридными орбиталями, углы между ними составляют примерно  $120^\circ$ . Поэтому цикл имеет плоское строение. Шесть электронов, находящихся на негибридных p-орбиталях, образуют  $\pi$ -электронную ароматическую систему.

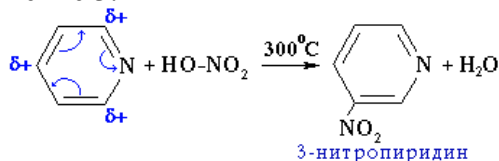


Из трех гибридных орбиталей атома азота две образуют  $\sigma$ -связи C–N, а третья содержит неподеленную пару электронов, которые не участвуют в  $\pi$ -электронной системе. Поэтому пиридин, подобно аминам, проявляет свойства основания. Его водный раствор окрашивает лакмус в синий цвет. При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются соли пиридиния.

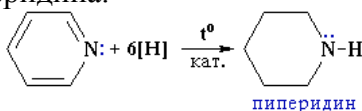


Наряду с основными свойствами пиридин проявляет свойства ароматического соединения. Однако его активность в реакциях электрофильного замещения ниже, чем у бензола. Это объясняется тем, что азот как более электроотрицательный элемент оттягивает электроны на себя и понижает плотность электронного облака в кольце, в особенности в положениях 2 и 4 (орто- и пара-положения).

Поэтому, например, реакция нитрования пиридина проходит в жестких условиях (при температуре  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) и с низким выходом. Ориентирующее влияние атома азота на вступление нового заместителя при электрофильном замещении в пиридине подобно влиянию нитрогруппы в нитробензоле: реакция идет в положение 3.



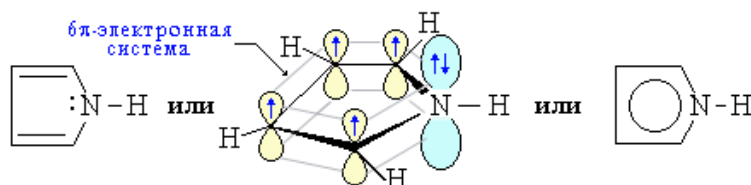
Как и бензол, пиридин может присоединять водород в присутствии катализатора с образованием насыщенного соединения пиперидина.



Пиперидин проявляет свойства вторичного амина (сильное основание).

Пиррол  $C_4H_4NH$  – пятичленный гетероцикл с одним атомом азота. Бесцветная жидкость с температурой кипения  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , плохо растворимая в воде, на воздухе быстро окисляется и тем-

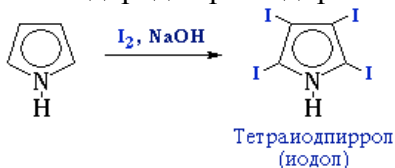
неет. Электронное строение молекулы пиррола объясняет его свойства как слабой кислоты и ароматического соединения.



Атомы углерода и азота находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации.  $\sigma$ -связи С–С, С–Н и С–N образованы гибридными орбиталями. Цикл имеет плоское строение. На негибридной р-орбитали азота находится неподеленная пара электронов, которые вступают в сопряжение с четырьмя р-электронами атомов углерода.

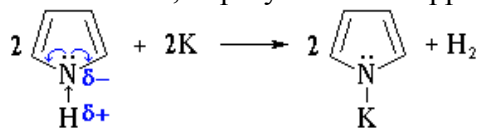
Таким образом, в циклической системе сопряжения находится шесть электронов, что определяет ароматические свойства пиррола. Пиррол значительно активнее бензола в реакциях электрофильного замещения, так как атом азота, предоставляя в систему сопряжения два электрона (+М-эффект), повышает электронную плотность в цикле.

Пример: замещение четырех атомов водорода при иодировании:

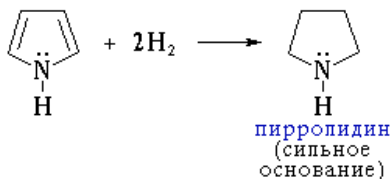


Устойчивость пиррола как ароматической структуры значительно меньше, чем бензола. Под действием сильных минеральных кислот электронная пара азота все же используется для солеобразования и свойства пиррола резко меняются: ароматичность исчезает (в системе сопряжения остается всего четыре электрона) и проявляются свойства диена, например, способность к полимеризации.

Связывание неподеленной электронной пары атома азота системой сопряжения приводит к резкому ослаблению основных и проявлению кислотных свойств. Как слабая кислота пиррол вступает в реакцию с металлическим калием, образуя соль – пиррол-калий:

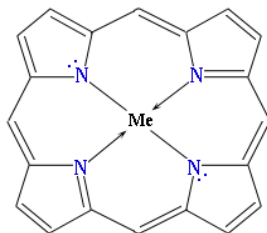


Пиррол может участвовать в реакциях присоединения: гидрирование приводит к образованию пирролидина:



Под действием сильных минеральных кислот пиррол вступает в реакции полимеризации.

Пиррол применяют для синтеза различных органических веществ. Пиррольные структуры содержатся в гемоглобине, хлорофилле, витамине В<sub>12</sub> и некоторых других природных соединениях. В состав молекул этих сложных веществ входит тетрапиррольный фрагмент (порфин) в виде комплекса с металлом:



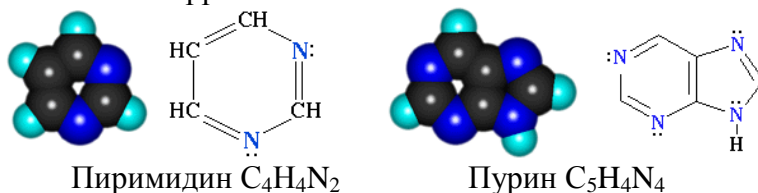
где Me – металл (Fe в гемоглобине, Mg в хлорофилле, Co в витамине В<sub>12</sub>).

Пиримидин  $C_4H_4N_2$  – шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота. Проявляет свойства очень слабого основания, так как атомы азота в  $sp^2$ -гибридизованном состоянии довольно прочно удерживают неподеленную электронную пару.

Для пиримидина, подобно пиридину, характерна  $\pi$ -электронная ароматическая система. Поэтому его цикл обладает повышенной устойчивостью.

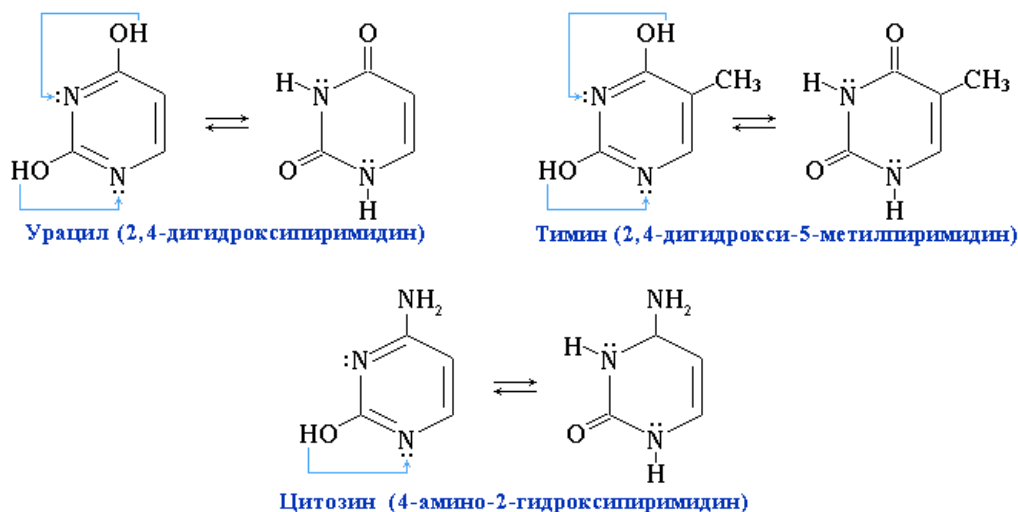
Пурин  $C_5H_4N_4$  – соединение, в молекуле которого сочетаются структуры шести- и пятичленного гетероциклов, содержащих по два атома азота.

Проявляет амфотерные свойства. Слабые основные свойства связаны с атомами азота шестичленного (пиримидинового) цикла. Слабые кислотные свойства обусловлены группой N–H пятичленного цикла по аналогии с пирролом.



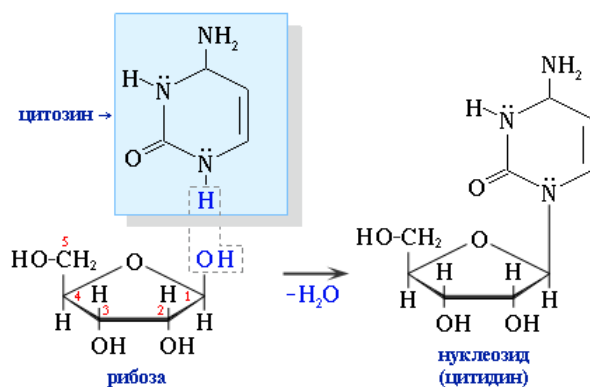
Эти соединения являются основой пиримидиновых и пуриновых оснований, входящих в состав природных высокомолекулярных веществ – нуклеиновых кислот.

Пиримидиновые основания – производные пиримидина, входящие в состав нуклеиновых кислот: урацил, тимин, цитозин. Для оснований, содержащих группу –OH, характерно подвижное равновесие структурных изомеров, обусловленное переносом протона от кислорода к азоту, и наоборот:



Подобное динамическое равновесие структурных изомеров называют «таутомерией». Данный частный случай относят к лактим-лактамной таутомерии.

Пиримидиновые основания входят в состав нуклеозидов – структурных компонентов нуклеиновых кислот. Нуклеозиды образуются за счет отщепления водорода от N–H-связи в молекуле азотистого основания и гидроксила при  $C_1$  в молекуле углевода рибозы (или 2-дезо-ксирибозы).



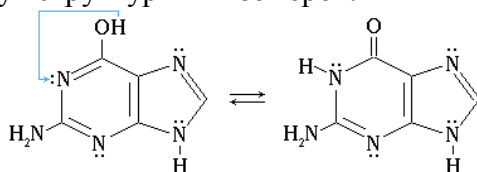
Здесь проявляются кислотные свойства амина (группа N–H в азотистом гетероцикле) и способность к нуклеофильному замещению полуацетального гидроксила (при C<sub>1</sub>) в молекуле углевода.

Пуриновые основания – производные пурина, входящие в состав нуклеиновых кислот: аденин, гуанин.



Аденин (6-аминопурин)

Гуанин существует в виде двух структурных изомеров:



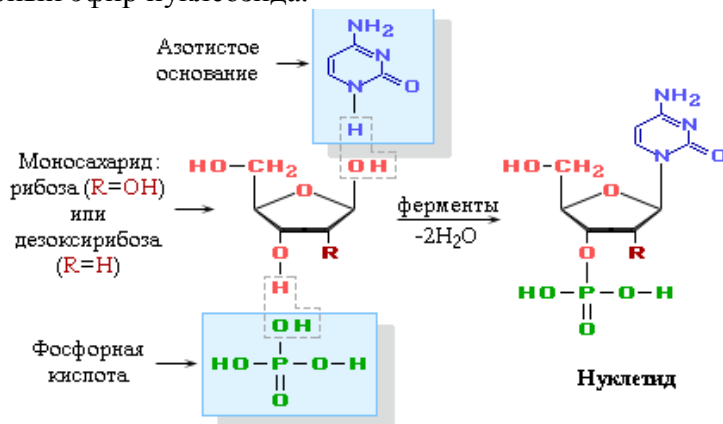
Гуанин (2-амино-6-гидроксипурин)

Образование нуклеозидов происходит, как и в случае пиримидиновых оснований, по связи N–H.

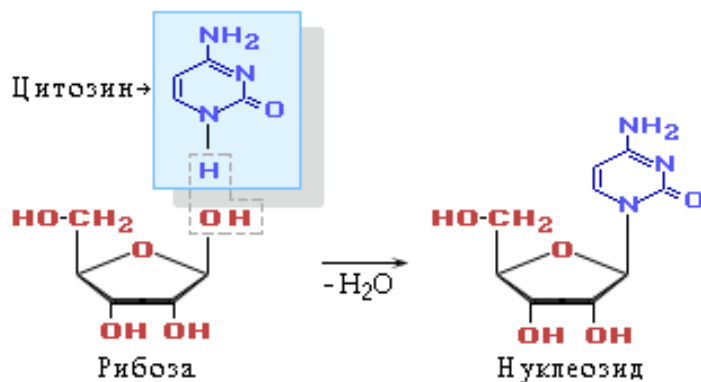
Нуклеиновые кислоты – это биополимеры, макромолекулы которых состоят из многократно повторяющихся звеньев – нуклеотидов. Поэтому их называют также полинуклеотидами.

В состав нуклеотида – структурного звена нуклеиновых кислот – входят три составные части: азотистое основание – пиримидиновое или пуриновое; моносахарид – рибоза или 2-дезоксирибоза; остаток фосфорной кислоты.

Нуклеотид – фосфорный эфир нуклеозида.

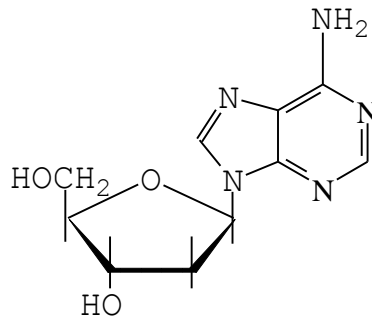


В состав нуклеозида входят два компонента: моносахарид (рибоза или дезоксирибоза) и азотистое основание.



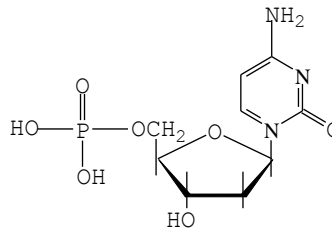
Выдающийся немецкий химик Эмиль Фишер синтезировал 2,6,8-триоксипурин (*мочевую кислоту*) исходя из барбитуровой кислоты. Из мочевой кислоты Фишер получил аденин, гуанин и ксантин. Аденин и гуанин являются обычными компонентами нуклеиновых кислот.

**Нуклеозидом** называется *N*-гликозид, агликон которого представляет собой, как правило, производное пиримидина или пурина. В зависимости от того, какой сахар - рибоза или дезоксирибоза - входит в их состав, нуклеозиды подразделяются на *рибозиды* и *дезоксирибозиды*.



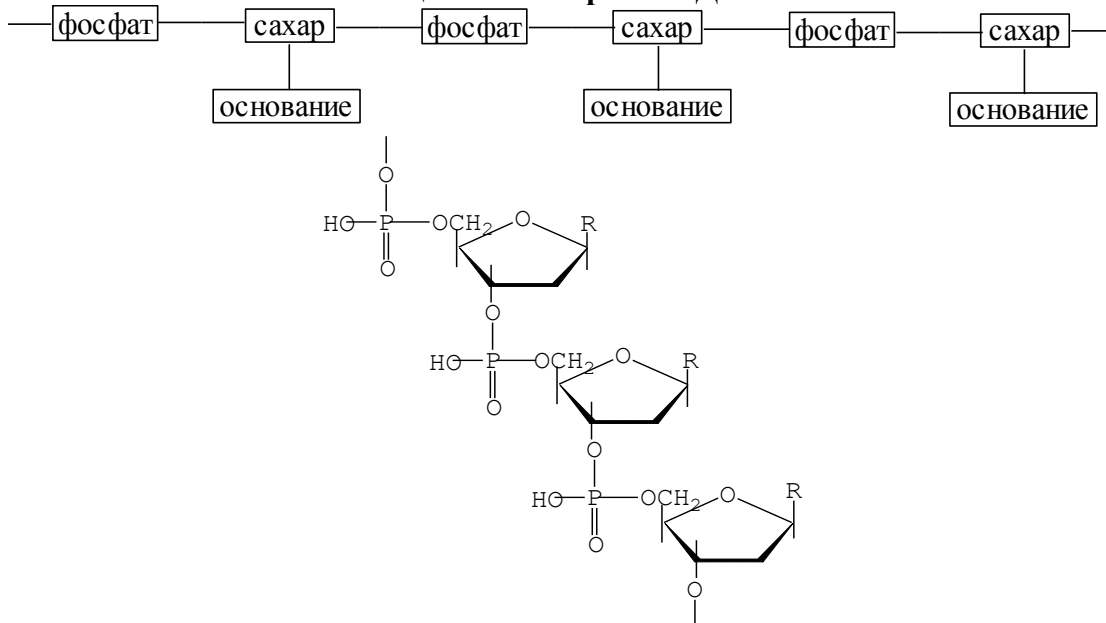
адениндезоксирибозид

**Нуклеотид** - соединение, построенное из молекулы сахара, азотистого основания и фосфорной кислоты.



цитозиндезоксирибонуклеотид

### Общая схема строения ДНК



Строение цепей ДНК. R - азотистое основание.

Число нуклеотидных единиц в ДНК может составлять от 3000 до 10000000. Последовательность азотистых оснований не установлена.



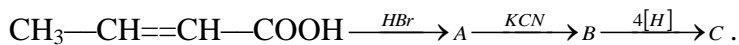
## ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### Блок №2 “Углеводы. Амины. Амиды. Аминокислоты и белки”

1. Структурная изомерия моносахаридов. Напишите структурные формулы альдогексозы, альдопентозы, кетогексозы, кетопентозы.
2. Стереоизомерия моносахаридов. Напишите формулы L и D-известных стереоизомеров галактозы.
3. Сколько стереоизомерных альдогексозов может существовать, если учесть формулу  $N=2^n$ ?
4. Какой процесс называется мутаротацией? Напишите уравнения реакций перехода  $\alpha$ , D-глюкозы и  $\alpha$ , D-фруктозы в соответствующие  $\beta$ -формы.
5. Таутомерия моносахаридов. Покажите таутомерию рибозы, фруктозы, глюкозы.
6. Напишите  $\alpha$  и  $\beta$ -пиранозные,  $\alpha$  и  $\beta$ -фуранозные формы: а) глюкозы, б) фруктозы. Отметьте в них асимметрические углеродные атомы.
7. Эпимеризация моносахаридов. Почему эпимерные альдозы (глюкоза, манноза и фруктоза) дают одинаковые озазоны? Напишите уравнения реакций.
8. Объясните, почему у свежеприготовленного раствора D-рибозы происходит в течение некоторого времени изменение угла вращения.
9. Напишите названия всех шести форм D-глюкозы и приведите формулу одной из циклических форм.
10. Перечислите способы получения моносахаридов. Напишите схему промышленного способа получения глюкозы.
11. Приведите схемы реакций окисления глюкозы: а) окислитель - хлорная (или бромная) вода; б) окислитель - концентрированная азотная кислота.
12. На основании каких реакций можно доказать восстанавливающие свойства глюкозы? Напишите уравнения реакции.
13. Напишите схему реакции D-глюкозы с синильной кислотой с последующим гидролизом. Назовите продукты реакции.
14. Напишите схему получения оксима фруктозы.
15. Напишите схемы реакций восстановления: а) глюкозы, б) фруктозы.
16. Какой гидроксил называется полуацетальным? На примере какой реакции можно показать повышенную реакционную способность полуацетального гидроксила по сравнению со спиртовыми гидроксилами?
17. Как реагирует  $\beta$ , D-глюкопираноза с избытком хлористого пропионила? Напишите уравнение реакции.
18. Напишите схему взаимодействия  $\beta$ , D-фруктопиранозы с пропиловым спиртом (в присутствии сухого хлористого водорода как катализатора).
19. Как реагирует  $\alpha$ ,D-галактопираноза с избытком уксусного ангидрида? Напишите уравнение реакции.
20. Напишите схему получения  $\alpha$ ,D-метилгалактопиранозиды. В какой среде данное соединение гидролизуется?
21. Напишите схему образования сахарозы. Характерна ли для нее мутаротация?
22. Напишите схему получения лактозы. Приведите другое название дисахарида по системе ИЮПАК.
23. Напишите структурные формулы возможных таутомерных форм: а) мальтозы, б) целлобиозы.
24. Какова причина растворения  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в растворе сахарозы? Как называются соединения, образующиеся при этом? Напишите уравнения реакции.
25. Напишите структурную формулу глюкопиранозидоглюкозы с  $\alpha$ -1,6-глюкозистой связью. Будет ли данный реактив окисляться реактивом Фелинга или аммиачным раствором окиси серебра?
26. Какие моносахариды получают при гидролизе сахарозы? Какой озазон можно получить из продукта гидролиза? Написать уравнения реакций.

27. В чем заключается явление инверсии? Что такое инвертный сахар?
28. Напишите схему взаимодействия мальтозы с синильной кислотой. Назовите полученный продукт.
29. Напишите схему получения  $\alpha$ -D-метилмальтозида,  $\alpha$ -D-метил-лактозида.
30. Какой дисахарид – трегалоза или лактоза – образует озазон? Напишите уравнение реакции.
31. Как реагирует сахароза с избытком уксусного ангидрида? Напишите уравнение реакции.
32. Почему лактоза и мальтоза восстанавливают реактив Фелинга, а сахароза не восстанавливает? Напишите уравнения реакций.
33. Напишите схему получения: а) оксима целлобиозы, б) оксима лактозы.
34. Какие монозы получаются при гидролизе мальтозы? Как их можно обнаружить? Напишите уравнения реакций.
35. Напишите уравнения реакций, при которых происходят следующие превращения: сахароза→сахарат кальция→сахароза→фруктоза.
36. Что такое гликоген? Какие типы гликозидных связей в нем имеются?
37. Напишите структурную формулу фрагмента клетчатки, используя формулу Хеурса. Какие вещества сопровождают клетчатку в древесине?
38. Укажите, чем отличается строение крахмала от строения клетчатки. Приведите структурные формулы.
39. Чем отличается амилаза от амилопектина по строению и свойствам? Напишите уравнение реакции образования трисахарида из трех молекул глюкозы, соединенных между собой по мальтозному типу.
40. Что общего в строении крахмала, гликогена и клетчатки?
41. Какие свойства сближают полисахариды с моносахаридами?
42. Напишите схемы гидролиза: а) крахмала, б) клетчатки. Какие промежуточные и конечные продукты образуются?
43. Напишите уравнения реакций: а) образования алкоголята клетчатки (алкалицеллюлозы), б) получения тринитроклетчатки (пироксилина), в) получения ацетилклетчатки (ацетилцеллюлозы), г) получения полного этилового эфира клетчатки (этилцеллюлозы).
44. Какие органические соединения называются аминами? Напишите структурные формулы следующих соединений: а) втор-бутиламин; б) дибутиламин; в) триизопропиламин; г) трет-бутиламин; д) изобутиламин; е) диметилэтиламин. Какие из них являются первичными, вторичными и третичными?
45. Напишите все возможные структурные формы аминов  $C_3H_9N$  и  $C_4H_{11}N$ . Укажите первичные, вторичные и третичные амины.
46. Нарисуйте электронные схемы строения (атомно-орбитальные модели) молекул следующих аминов: метиламина, диметиламина, анилина, п-нитроанилина, м-нитроанилина.
47. Расположите следующие соединения в порядке возрастания их основных свойств: метиламин, диметиламин, триметиламин, гидроокись тетраметиламмония. Ответ мотивируйте.
48. Расположите следующие ароматические амины в порядке возрастания из основных свойств: анилин, п-нитроанилин, м-нитро-анилин, о-нитроанилин. Ответ мотивируйте.
49. Из 1-хлорбутана по реакции Гофмана покажите образование первичных, вторичных, третичных и четвертичных аминов.
50. Напишите схемы реакций, с помощью которых из этилена можно получить: а) этиламин; б) пропиламин; в) триэтиламин; г) этилпропиламин; д) хлористый тетраэтиламмоний.
51. Напишите схемы реакций получения аминов на примерах из галогенпроизводных, восстановлением нитросоединений, амидов и ни-трилов.
52. Из пропилового спирта получите метилпропиламин.
53. Напишите уравнения реакций: а) анилина с серной кислотой с образованием кислой соли, б) аммиака с серной кислотой с образованием средней соли.
54. Как будут реагировать с азотистой кислотой следующие соединения: а) этиламин; б) диэтиламин; в) триметиламин; г) хлорид анилина? Написать схемы соответствующих реакций.

55. Напишите схемы реакций солеобразования, алкилирования и ацилирования на примере анилина.
56. Напишите схему реакции получения хлористого фенилдиазония при взаимодействии анилина с азотистой кислотой.
57. Покажите схематично механизм реакции азосочетания при взаимодействии хлористого фенилдиазония с фенолом с образованием кислого красителя.
58. Какие органические соединения называются амидами? Покажите схематично электронное строение амидной группы. Объясните, почему амиды имеют слабые основные свойства.
59. Напишите схемы реакций получения ацетамида из: а) этилацетата, б) ацетата аммония, в) ацетонитрила.
60. Нарисуйте электронную схему строения (атомно-орбитальную модель) молекулы мочевины.
61. Напишите уравнение реакции гидролиза мочевины.
62. Напишите уравнения реакции образования солей из: а) мочевины и уксусной кислоты, б) мочевины и щавелевой кислоты, в) мочевины и азотной кислоты.
63. Сравните химические свойства следующих соединений:  $\text{CH}_3\text{—CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$  и  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CONH}_2$ . С помощью каких реакций их можно отличить?
64. Напишите проекционные формулы оптических изомеров для следующих аминокислот: аланина, лизина, гистидина, аспарагиновой кислоты.
65. Напишите структурные формулы изомерных аминокислот состава: а)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , б)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ . Укажите аминокислоты лишь с первичной аминогруппой.
66. Чем обусловлен амфотерный характер аминокислот? Напишите схемы реакций диссоциации при различной реакции среды (нейтральной, кислой и щелочной) следующих аминокислот: аланина, серина, фенилаланина.
67. Напишите в виде биополярных ионов формулы следующих аминокислот: а)  $\beta$ -аминопропионовой; б)  $\alpha$ -аминопропионовой; в)  $\gamma$ -аминономасляной.
68. Для аминокислот лизина и аспарагиновой кислоты напишите уравнения реакции взаимодействия с  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ .
69. Напишите схему реакции образования сложного эфира из триптофана и этанола. Укажите условия проведения реакции.
70. Получите галогенангидрид из фенилаланина действием пятихлористого фосфора  $\text{PCl}_5$  или тионила  $\text{SOCl}_2$ . Напишите схему реакции.
71. Напишите схемы реакций получения N-ацильного производного аминокислоты лейцина действием на нее: а) ангидридом уксусной кислоты; б) хлористым ацетилом  $\text{CH}_3\text{—CO—Cl}$ .
72. Напишите схемы реакций декарбоксилирования лизина и орнитина.
73. Какие соединения получают при нагревании  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -аминовалериановых кислот? Написать схемы реакций.
74. Какие способы известны для получения  $\alpha$ -аминопропионовой кислоты? Приведите уравнения реакций.
75. Как действует формальдегид в щелочной среде на аминокислоты? Написать схему реакции его взаимодействия с аминокислотой лизином.
76. Напишите схему реакции взаимодействия нингидрина с аланином.
77. Какие аминокислоты (назовите их) получают по способу Н. Д. Зелинского (действием  $\text{KCN}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), если взять в качестве исходных веществ: а) пропионовый альдегид, б) ацетон, в) изомасляный альдегид?
78. Как из  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты синтезировать глутаминовую кислоту?
79. Напишите схемы образования двух возможных дипептидов из молекул: а) валина и тирозина; б) аланина и цистеина; в) аланина и аспарагиновой кислоты; г) серина и цистеина; д) триптофана и валина; ж) глутаминовой кислоты и фенилаланина.
80. Напишите реакции взаимодействия аланина: а) с  $\text{HCl}$ ; б) с  $\text{NaOH}$ ; в) с  $\text{HNO}_2$ .
81. Напишите химические реакции для следующих превращений:



82. Напишите уравнение реакций между азотистой кислотой и следующими соединениями: а) лейцином; б) изолейцином; в) метионином.
83. Напишите уравнения химических реакций, характеризующие свойства триптофана.
84. Напишите строение вещества  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , если известно, что оно растворяется в щелочах и кислотах, с этиловым спиртом в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образует соединение  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ . Исследуемое вещество при нагревании выделяет аммиак и переходит в соединение, при окислении которого образуется ацетон и щавелевая кислота.
85. Напишите уравнения гидролиза: а) аланил-глицина; б) фенилаланил-серина; в) серил-цистеина; г) триптофил-серина; д) глицил-триптофана.
86. Какое количество различных по структуре трипептидов может быть получено при поликонденсации следующих групп аминокислот при условии, что каждая аминокислота входит в состав трипептида один раз:
- фенилаланина, тирозина и глицина;
  - серина, цистина и гистидина;
  - аспарагиновой аминокислоты, тирозина и гистидина;
  - глутаминовой аминокислоты, тирозина и цистеина;
  - лизина, триптофана и цистеина;
  - серина, цистина и цистеина.
- Написать схемы реакции получения трипептидов из представленных аминокислот и дать им названия.
87. Объясните первичную, вторичную и третичную структуру белковых молекул.
88. Пиррол как ароматическая система. Нарисуйте схему электронного строения (атомно-орбитальную модель) молекулы пиррола и поясните, почему он обладает ароматическими свойствами. Основность пиррола и пирролидина.
89. Индол. Реактивная способность. Триптофан и продукты его метаболизма: триптомин, гетерауксин. Серотонин. Психогены: псилоцин, ЛСД.
90. Пиридин как ароматическая система. Нарисуйте схему электронного строения (атомно-орбитальную модель) молекулы пиридина и поясните, почему он обладает ароматическими свойствами. Основность пиридина в сравнении с основностью пиррола. Сравните на примере реакций замещения реакционную способность ядра пиридина и бензола.
91. Имидазол как ароматическая система. Нарисуйте схему электронного строения (атомно-орбитальную модель) молекулы имидазола. Нумерация атомов в ядре. Реакционная способность имидазола. Гистидин и гистамин.
92. Пиримидин как ароматическая система. Нарисуйте схему электронного строения (атомно-орбитальную модель) молекулы пиримидина. Укажите нумерацию атомов и распределение электронной плотности в ядре. Производные пиримидина: цитозин, урацил и тимин.
93. Пурин как ароматический гетероцикл. Нумерация атомов в ядре. Реакционная способность пурина. Производные пурина: аденин, гуанин. Мочевая кислота. Кофеин.
94. Группа птеридина. Птеридин как ароматический гетероцикл. Нумерация атомов в ядре. Реакционная способность. Рибофлавин и фолиевая кислота.
95. Производные пиранов:  $\gamma$ - и  $\gamma$ -пираны, соли пирилия, хромон, флавоны и антоцианы.
96. Напишите схемы реакций образования нуклеотидов из:
- аденина,  $\beta$ , D-рибозы и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
  - аденина,  $\beta$ , D-2-дезоксирибозы и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
  - цитозина,  $\beta$ , D-рибозы и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
  - цитозина,  $\beta$ , D-2-дезоксирибозы и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
  - урацила,  $\beta$ , D-рибозы и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
  - урацила,  $\beta$ , D-2-дезоксирибозы и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
  - тимина,  $\beta$ , D-рибозы и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
  - гуанина,  $\beta$ , D-дезоксирибозы и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

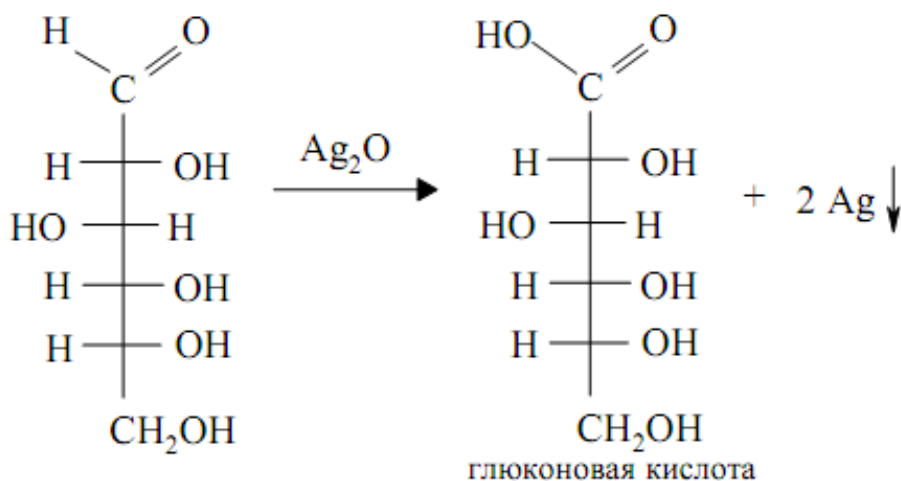
97. Понятие о строении нуклеиновых кислот, ДНК и РНК. Показать схематично фрагменты молекул ДНК и РНК, состоящие не менее чем из четырех нуклеотидов.
98. Первичная структура нуклеиновых кислот.
99. Вторичная структура нуклеиновых кислот. Правило Чаргаффа. Показать возможные типы водородных связей между молекулами: а) аденин и тимин; б) гуанин и цитозин.
100. Биологическое значение нуклеиновых кислот. Понятие о генетическом коде.

### Лабораторная работа “Свойства углеводов”

#### Опыт №1 Свойства моносахаридов

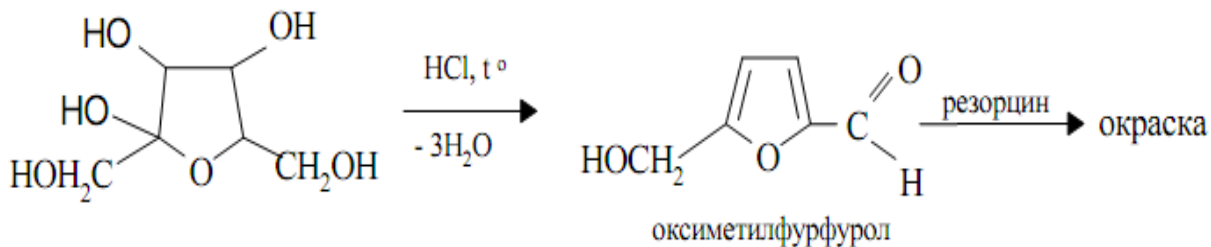
##### 1) Реакция «серебряного зеркала»:

К аммиачному раствору оксида серебра, налитому в тщательно вымытую пробирку, добавляют равный объем 2 %-ного раствора глюкозы. Смесь нагревают в течение нескольких минут на горячей водяной бане, на стенках пробирки осаждается металлическое серебро в виде зеркального слоя.



##### 2) Проба Селиванова на кетозы:

В пробирку помещают 2-3 мл фруктозы (или меда), 1 мл концентрированной соляной кислоты, прибавляют несколько кристаллов резорцина и нагревают. Появляется вишнево-красное окрашивание.



#### Опыт №2 Свойства ди- и полисахаридов

##### 1) Качественная реакция на сахарозу:

В пробирку берут 2-3 мл раствора сахара, приливают несколько капель водного раствора сульфата кобальта (CoSO<sub>4</sub>) и избыток щелочи. Появляется фиолетовое окрашивание.

##### 2) Качественная реакция на крахмал:

В пробирку наливают 1мл крахмального клейстера и добавляют несколько капель раствора иода. Появляется синее окрашивание. При подогревании синее окрашивание исчезает, что указывает на физический процесс – адсорбцию иода коллоидными частицами крахмала, кроме того, образуется комплексное соединение полисахарида с иодом.

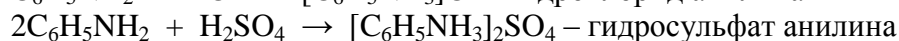
## Лабораторная работа “Свойства азотсодержащих соединений”

### Опыт №1 Свойства аминов

1) Взаимодействие анилина с минеральными кислотами:

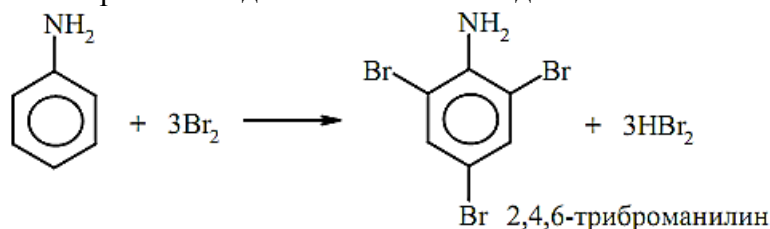
В две пробирки наливают по 1 мл раствора анилина. В одну добавляют несколько капель конц. HCl, в другую - 10 %-ного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В первой раствор становится прозрачным вследствие растворения образующегося гидрохлорида анилина, во второй выпадает белый осадок труднорастворимой соли – гидросульфата анилина.



2) Бромирование анилина:

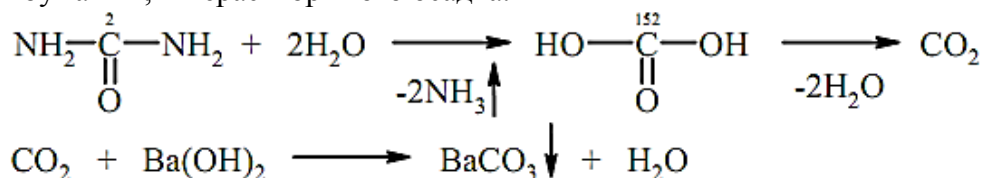
В пробирку помещают 1 мл раствора анилина и добавляют 1 мл бромной воды. При этом происходит обесцвечивание бромной воды и появляется осадок.



### Опыт №2 Свойства амидов

Доказательство строения мочевины:

К 1 мл раствора мочевины добавляют 2 мл прозрачной баритовой воды и смесь нагревают. Наблюдается образование двух продуктов реакции: газа, обнаруживаемого по запаху и посинению лакмусовой бумажки, и нерастворимого осадка.



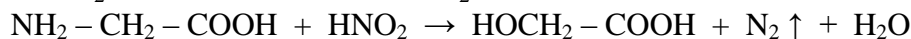
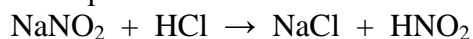
### Опыт №3 Свойства аминокислот

1) Действие аминокислот на индикаторы:

В две пробирки наливают по 0,5 мл метилового оранжевого, метилового красного. Добавляют в каждую из пробирок по несколько капель водного раствора аминокислоты (глицина). Отмечают реакцию среды.  $NH_2CH_2COOH \leftrightarrow H_3N^+CH_2COO^-$

2) Действие азотистой кислоты на аминокислоты:

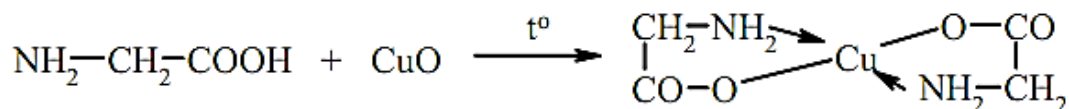
В пробирку наливают 0,5-1 мл раствора аминокислоты и добавляют 3-5 капель нитрита натрия и столько же соляной кислоты. При встряхивании выделяются пузырьки газа.



оксиуксусная кислота

3) Получение комплексной медной соли аминокислоты:

К 1-2 мл раствора аминокислоты добавляют 0,5 г оксида меди (II). Смесь кипятят. Появляется характерное окрашивание.



### Опыт №4 Белки

1) Обратимые реакции осаждения

Отношение белков к кислотам и щелочам: К 2-3 мл раствора белка добавляют по каплям при встряхивании конц. уксусную кислоту. Наблюдается выпадение белка в осадок в виде мути или хлопьев. При дальнейшем добавлении кислоты осадок белка снова растворяется. Полученный кислый раствор делят на две части.

Одну нагревают до кипения, при введении 1-2 капель раствора сульфата аммония белок свертывается. К другой части осторожно добавляют по каплям при встряхивании разбавленный раствор щелочи. При постепенной нейтрализации кислоты образуется осадок белка, снова растворяющийся в избытке щелочи.

## 2) Необратимые реакции осаждения

Осаждение белков концентрированными минеральными кислотами:

Наливают в одну пробирку 1 мл конц. азотной кислоты, а в другую – 1-2 мл конц. соляной кислоты. Наклоняя каждую пробирку, осторожно вливают в нее по стенке 1-1,5 мл раствора белка так, чтобы он не смешивался с более тяжелым слоем кислоты. На границе раздела двух жидкостей появляется белое кольцо осадка белка. При встряхивании количество осадка, выпавшего при действии азотной кислоты, заметно увеличивается, а осадок, выпавший при действии соляной кислоты, растворяется в ее избытке.

## 3. Качественные реакции на белки

### а) Биуретовая реакция белков :

К 1-2 мл раствора белка добавляют равный объем конц. раствора щелочи и затем каплю (не больше) раствора сульфата меди. Жидкость окрашивается в ярко-фиолетовый цвет.

б) Ксантопротеиновая реакция белков : К 1 мл раствора белка добавляют 2-3 капли концентрированной азотной кислоты; появляется белый осадок или раствор мутнеет. Затем осторожно кипятят смесь на горелке в течение 1-2 минут; при этом раствор и осадок окрашиваются в ярко-желтый цвет. При кипячении осадок может частично или полностью раствориться в результате гидролиза, но характерная желтая окраска раствора сохраняется. Охладив смесь, осторожно, по каплям добавляют к кислой жидкости избыток (1-2 мл) концентрированного раствора щелочи. Выпадает осадок кислотного альбумината, образующий с избытком щелочи ярко-оранжевый раствор.

# ***III Семестр***

***РАЗДЕЛ IV. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ***

***РАЗДЕЛ V. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ***



**ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН**  
**лекций по дисциплине “ХИМИЯ”**

**Раздел III. Физическая химия**

**Раздел IV. Коллоидная химия**

для студентов специальностей: 1-74 02 03 Защита растений и карантин;

1-74 02 04 Плодоовощеводство;

1-74 02 05 Агрехимия и почвоведения

**Курс 2 АЭФ**

**Семестр III**

Тема лекции	Кол-во часов
Агрегатные состояния вещества	2
Химическая термодинамика	2
Свободная энергия и направление химических реакций.	2
Коллигативные свойства растворов	2
Свойства растворов электролитов. Электрическая проводимость растворов электролитов	2
Электрохимия	2
Поверхностные явления	2
Коллоидные системы и их получение. Свойства коллоидных систем	2
Устойчивость и коагуляция коллоидных систем	2

**ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН**  
**проведения лабораторных учебных занятий по дисциплине “ХИМИЯ”**  
**Раздел III. Физическая химия**  
**Раздел IV. Коллоидная химия**  
 для студентов специальностей: 1-74 02 03 Защита растений и карантин;  
 1-74 02 04 Плодоовощеводство;  
 1-74 02 05 Агрохимия и почвоведения

**Курс 2 АЭФ**

**Семестр III**

Тема лекции	Кол-во часов
Техника безопасности при работе в лаборатории. Агрегатные состояния вещества. Реальные газы. Уравнение состояния реальных газов. Конденсация газов и критическое состояние.	4
Химическая термодинамика. Лабораторная работа. Определение теплового эффекта химических реакций.	2
Свободная энергия и направление химических реакций. Расчет свободной энергии для обратимых превращений. Решение задач.	2
Химическая кинетика и катализ. Влияние температуры на скорость реакции. Теория Аррениуса. Лабораторная работа. Определение скорости химических реакций.	4
Химическое равновесие. Влияние изменения внешних условий на равновесие, принцип Ле-Шателье. Закон действующих масс. Константа химического равновесия.	2
Коллигативные свойства растворов Отклонение свойств растворов электролитов от законов Рауля и Вант-Гоффа. Изотонический коэффициент. Лабораторная работа. Криоскопический метод определения относительной молекулярной массы неэлектролита, осмотического давления раствора неэлектролита	4
Свойства растворов электролитов. Сильные электролиты. Активность, коэффициент активности. Ионная сила растворов.	2
Буферные системы, их состав и механизм действия. Расчет pH буферных систем, влияние различных факторов на pH буферных систем. Буферная емкость, влияние различных факторов на буферную емкость. Биологическое значение буферных систем. Лабораторная работа. Приготовление буферных растворов. Определение их pH. Изучение свойств этих растворов.	4
Электрическая проводимость растворов электролитов Лабораторная работа. Определение удельной и эквивалентной электрической проводимости растворов.	2
Электрохимия Лабораторная работа. Потенциометрическое титрование сильных и слабых кислот.	2
Поверхностные явления. Адсорбция на границе «твердое тело-жидкость». Гидрофильные и гидрофобные поверхности. Смачивание. Краевой угол смачивания. Капиллярное давление. Лабораторная работа. Изучение молекулярной адсорбции на границе «твердое тело – жидкость».	4
Коллоидные системы и их получение Конденсационные методы получения коллоидных растворов: замена растворителя, гидролиз, обменные реакции, окисление, восстановление и др. Лабораторная работа. Получение золь конденсационными и дисперсными методами.	4
Оптические свойства коллоидных систем Лабораторная работа. Оптические свойства коллоидных систем Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем. Лабораторная работа. Изучение свойств коллоидных растворов и растворов ВМС.	4
Устойчивость и коагуляция коллоидных систем Электрокинетические явления. Электрофорез и электроосмос. Высокодисперсные почвы. Почвенные коллоиды. Лабораторная работа. Определение знака заряда кислотных и основных красителей.	4
Явление старения золь. Стабилизация коллоидных систем. Защита коллоидов. Лабораторная работа. Коагуляция коллоидов электролитами.	2
Растворы высокомолекулярных соединений. Изозлектрическое состояние и изозлектрическая точка ВМС. Нарушение устойчивости растворов ВМС. Высаливание, коацервация, расслоение, денатурация. Лиотропные ряды. Лабораторная работа. Определение вязкости растворов ВМС. Определение ИЭТ.	4

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

#### контрольной работы

#### “Химическая термодинамика и термохимия.

#### Растворы неэлектролитов и их коллигативные свойства”

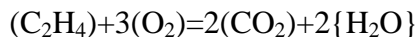
1. Понятие: система; гомогенные и гетерогенные системы; открытые, закрытые и изолированные системы. Внутренняя энергия системы, энтальпия.
2. Первый закон термодинамики. Тепловой эффект реакции, термохимические уравнения. Экзо- и эндотермические реакции.
3. Стандартная энтальпия образования и сгорания веществ. Закон Гесса и его следствие.
4. Направленность химических процессов. Энтропия – как мера неупорядоченности системы. Второй закон термодинамики.
5. Свободная энергия Гиббса. Экзэргонические и эндэргонические процессы. Сопряженные реакции. Понятие о гомеостазе.
6. Понятие о скорости химической реакции (средняя, мгновенная), факторы, от которых она зависит.
7. Зависимость скорости реакции от природы и концентрации реагирующих веществ (закон действующих масс).
8. Молекулярность и порядок реакции.
9. Влияние температуры на скорость реакции, правило Вант-Гоффа, температурный коэффициент. Энергия активации, уравнение Аррениуса, теория активированного комплекса.
10. Катализ и катализаторы. Гомогенный и гетерогенный катализ, механизм действия катализатора. Ферменты – биологические катализаторы.
11. Реакции обратимые и необратимые. Состояние химического равновесия для обратимой реакции. Константа равновесия.
12. Принцип Ле-Шателье. Применение законов равновесия к живым системам. Автоколебательные биохимические процессы.
13. Растворы. Истинные растворы. Механизм растворения. Термодинамика процессов растворения.
14. Растворимость. Способы выражения состава растворов. Массовая доля. Молярная доля. Молярная концентрация. Молярная концентрация эквивалента, моляльность. Титр.
15. Растворы неэлектролитов и их коллигативные свойства. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Онкотическое давление. Изотонические, гипертонические, гипотонические растворы; тургор, плазмолиз, гемолиз. Роль осмоса в биологических системах.
16. Давление пара растворов. Температура кипения, кристаллизация растворов. Законы Рауля. Эбуллиоскопия и криоскопия. Отклонение от законов Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов.
17. Растворы электролитов. Ионные реакции. Электролитическая диссоциация. Изотонический коэффициент.
18. Диссоциация электролитов с различным характером его химических связей. Гидратация ионов.
19. Степень диссоциации и факторы, влияющие на нее. Типы электролитов.
20. Слабые электролиты. Равновесие в растворах слабых электролитов. Константа диссоциации. Закон разведения Оствальда.
21. Ионное равновесие. Образование осадка. Произведение растворимости.
22. Ионное произведение воды. Водородный показатель и способы его определения.
23. Сильные электролиты и их состояние в растворах. Кажущаяся степень диссоциации сильных электролитов. Активность, коэффициент активности, ионная сила раствора.
24. Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза, рН растворов гидролизующих солей.

25. Буферные растворы: классификация, механизм их действия, буферная емкость. Понятие о кислотно-основном равновесии крови. Ацидоз, алкалоз. Роль электролитов в жизнедеятельности организмов. Буферные системы организма животных, птиц и рыб.

**Типовые контрольные задания**  
**“Химическая термодинамика и термохимия.**  
**Растворы неэлектролитов и их коллигативные свойства”**

**ТИПОВОЙ ВАРИАНТ**

1. Энтальпия. Первое начало термодинамики. Тепловой эффект реакции, термохимические уравнения. Экзо- и эндотермические реакции.
2. Растворы. Истинные растворы. Классификация растворов. Привести примеры.
3. На основании  $\Delta S_{298}^{\circ}$  соответствующих веществ вычислить  $\Delta S_{\text{реакции}}^{\circ}$  и определить возможность ее протекания.



Значение  $\Delta S_{298}^{\circ}$  (Дж/(моль·К) для  $\text{O}_2=205,03$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4=219,4$ ;  $\text{CO}_2=213,6$ ;  $\text{H}_2\text{O}=69,96$ .

4. . Определить температуру кипения раствора KCl, содержащего в 1 л воды 298 г KCl. Кажущаяся степень диссоциации KCl равна 75%.
5. В 300 мл  $\text{H}_2\text{O}$  растворено 200г  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\rho=1,25$  г/см<sup>3</sup>). Выразить состав образовавшегося раствора в %, рассчитать моляльную, молярную и молярную концентрацию эквивалента.

# ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

## ЛЕКЦИЯ №1 “Агрегатные состояния вещества”

### План

1. Межмолекулярные взаимодействия.
2. Агрегатные состояния вещества

### 1. Межмолекулярные взаимодействия

Термином межмолекулярные взаимодействия пользуются для описания всех типов взаимодействий между частицами, приводящих к образованию из них ассоциатов с достаточно определенной структурой. Возможность существования большинства веществ и в твердом и в жидком состоянии однозначно свидетельствует о том, что между молекулами этих веществ действуют силы притяжения, которые принято называть межмолекулярными связями или взаимодействиями. Данное понятие используется и в тех случаях, когда речь идет о взаимодействиях с участием ионов, а также молекулярных и ионно-молекулярных ассоциатов. Поэтому эти взаимодействия в более общем виде можно называть "ассоциативными взаимодействиями". Иногда, особенно в молекулах биополимеров (белках, нуклеиновых кислотах и полисахаридах), наблюдается взаимодействие, т. е. ассоциация, между разными группами или атомами одной молекулы, которое, хотя и называется внутримолекулярным, но по своей природе аналогично межмолекулярным взаимодействиям.

Все межмолекулярные взаимодействия имеют в основе электрическую природу, согласно которой разноименные заряды притягиваются, а одноименные отталкиваются. За счет межмолекулярных связей из отдельных частиц образуются ассоциаты, которые частично или полностью разрушаются при переходе вещества из твердого агрегатного состояния в жидкое или газообразное. В зависимости от природы взаимодействующих частиц различают следующие типы межмолекулярных (межчастичных) взаимодействий: *ион-ионные, ион-дипольные, ориентационные (диполь-дипольные), индукционные (ион или диполь-индуцированный диполь), дисперсионные (мгновенный диполь -индуцированный мгновенный диполь), гидрофобные взаимодействия и водородные связи.*

Ион-ионное взаимодействие характерно при наличии в системе противоположно заряженных ионов и наблюдается не только для веществ с ионной кристаллической решеткой, но также в белках и нуклеиновых кислотах. В белках ионизированные группы  $-\text{NH}_3^+$  и  $-\text{COO}^-$  взаимодействуют между собой. Карбоксильные группы  $-\text{COO}^-$  белков и фосфатные группы  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\sim$  нуклеиновых кислот взаимодействуют с катионами металлов.

В организме (*in vivo*) молекулы белков и нуклеиновых кислот благодаря ион-ионным взаимодействиям образуют с биосубстратами ассоциаты различной устойчивости. Кроме того, эти взаимодействия участвуют в стабилизации определенных конформаций биомолекул. Ион-ионные взаимодействия молекул белков или нуклеиновых кислот с катионами металлов могут приводить к возникновению ковалентных связей с образованием комплексных соединений различной устойчивости. Поэтому энергия ион-ионных взаимодействий колеблется в широких пределах: 160-460 кДж/моль.

Энергия ион-ионных взаимодействий зависит от зарядов ионов ( $e_1$  и  $e^2$ ) и расстояния между их центрами ( $r$ ) по закону  $e^2/r$ , т. е. она увеличивается с ростом зарядов ионов и уменьшением их радиусов. Поэтому сила взаимодействия анионов нуклеиновых кислот с катионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  максимальна в случае катиона магния, играющего большую роль в активации нуклеиновых кислот в клетке.

Ион-дипольное взаимодействие. Этот вид взаимодействия наблюдается между ионом и полярной молекулой или полярной группой, обладающими постоянным дипольным моментом. Когда ион взаимодействует с диполем, то к нему притягивается полюс диполя, несущий заряд, противоположный по знаку заряду иона. Энергия ион-дипольных взаимодействий зависит от заряда иона ( $e_j$ ), дипольного момента постоянного диполя ( $D_2$ ) и расстояния между центром

иона и серединой диполя ( $r$ ) по закону  $e\mu_2/r^2$ . Ион-дипольные силы играют особо важную роль в водных растворах электролитов: диссоциация молекул электролитов на ионы обеспечивается взаимодействием образующихся ионов с полярными молекулами воды, т. е. их гидратацией. При этом в случае таких катионов "металлов жизни", как  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ , образуются достаточно устойчивые гидраты, например  $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ , которые рассматриваются как аквакомплексы. Следовательно, ион-дипольное взаимодействие, так же как и ион-ионное, может приводить к возникновению ковалентной связи между реагирующими частицами. Именно эти два вида взаимодействий часто лежат в основе образования ассоциатов: фермент - кофермент, фермент — субстрат и антиген - антитело, играющих важную роль в жизнедеятельности организмов.

Вещества, имеющие ионную кристаллическую решетку, состоящую из однозарядных ионов, за редким исключением, легко растворимы в воде, так как энергия гидратации этих ионов выше энергии кристаллической решетки. Напротив, многозарядные ионы в кристаллической решетке часто взаимодействуют друг с другом настолько сильно, что энергия решетки выше энергии гидратации. Поэтому такие соли, как  $CaCO_3$ ,  $BaSO_4$ ,  $AlPO_4$ , практически нерастворимы в воде.

Ориентационное взаимодействие. Этот вид взаимодействия наблюдается между полярными молекулами, обладающими постоянным дипольным моментом. Полярные молекулы взаимно ориентируются таким образом, что отрицательный полюс одного диполя располагается вблизи положительного полюса другого диполя, что обеспечивает их взаимное притяжение. В результате ориентационного взаимодействия диполи устанавливаются в линию разноименными полюсами друг к другу или ориентируются антипараллельно.

Энергия ориентационного взаимодействия двух диполей зависит от их дипольных моментов расстояния между центрами диполей. Следовательно, ориентационное взаимодействие существенно только между полярными молекулами, находящимися в непосредственной близости друг к другу, причем энергия этого взаимодействия очень сильно зависит от величины дипольного момента.

**Таблица** Молекулярные массы, дипольные моменты и температуры кипения органических соединений

Соединение	Формула	Молекулярная масса, а. е. м.	Дипольный момент, Д	Температура кипения, К (°С)
Пропан	$CH_3CH_2CH_3$	44	0,0	231(-42)
Диметилловый	$CH_3OCH_3$	46	1,3	249 (-24)
Ацетальдегид	$CH_3CHO$	44	2,7	293(+20)
Ацетонитрил	$CH_3CN$	41	3,9	355(+72)

Ориентационное взаимодействие значительно слабее, чем ион-дипольное.

Индукционное взаимодействие наблюдается между неполярной молекулой и ионом или молекулой с постоянным диполем. Под действием электрического поля последних электронное облако неполярной молекулы деформируется, т. е. в ней индуцируется диполь. Наиболее склонны к индукционному взаимодействию легкополяризуемые неполярные молекулы. Примером индукционного взаимодействия является растворимость неполярных, но легко поляризуемых молекул иода  $I_2$  в воде и значительное повышение растворимости иода в присутствии аниона  $\Gamma$  вследствие взаимодействия  $\Gamma + I_2 = I_3^-$  с образованием комплексного иона  $I_3^-$ , который хорошо растворяется в воде. В результате индукционного взаимодействия иод образует комплексы характерного синего цвета с крахмалом или поливиниловым спиртом, молекулы которых содержат много полярных групп —ОН. Энергия индукционного взаимодействия неполярной молекулы с ионом меняется по закону  $1/r^4$ , а с диполем - по закону  $1/r^6$ . Индукционное взаимодействие обычно слабее ориентационного.

Дисперсионные взаимодействия. Это взаимодействие мгновенный диполь - индуцированный мгновенный диполь. Оно является самым слабым из всех видов межмолекулярных взаимодействий, но в то же время наиболее универсальным. В чистом виде проявляется при взаимодействии неполярных молекул. Постоянное движение электронов в молекуле, а также колебание ядер вызывают появление в молекуле мгновенного диполя, под действием которого в соседней

молекуле индуцируется также мгновенный диполь. Флюктуации электронных плотностей в молекуле или атоме происходят непрерывно, а их результирующим эффектом является слабое, но важное по своему значению взаимное притяжение этих частиц. Энергия дисперсионного взаимодействия меняется по закону  $1/r^6$ .

Дисперсионные взаимодействия обычно тем сильнее, чем больше размеры атомов и молекул по той причине, что внешние электроны в них удерживаются менее прочно. Это способствует появлению более сильных мгновенных диполей. Так, за счет дисперсионных взаимодействий газообразные вещества, молекулы которых неполярны, переходят в жидкое и твердое состояние только при очень низких температурах:

## 2. Агрегатные состояния вещества

В зависимости от характера взаимодействия частиц, образующих вещество, различают четыре агрегатных состояния: твердое, жидкое, газообразное и плазменное. Эти состояния называются агрегатными состояниями вещества (рис. 1).

В газах расстояние между молекулами много больше размеров молекул. Если газу не мешают стенки сосуда, его молекулы разлетаются.

В жидкостях и твердых телах молекулы расположены ближе друг к другу и поэтому не могут удаляться далеко друг от друга.

Агрегатные состояния вещества (от лат. *Aggrego* – присоединяю, связываю), состояния одного и того же вещества, переходы между которыми сопровождаются скачкообразным изменением его свободной энергии, энтропии, плотности и других физических свойств. Все вещества (за некоторым исключением) могут существовать в трёх агрегатных состояниях – твёрдом, жидком и газообразном. Так, вода при нормальном давлении  $p = 101\,325\text{ Па} = 760\text{ мм ртутного столба}$  и при температуре  $t = 0^\circ\text{С}$  кристаллизуется в лёд, а при  $100^\circ\text{С}$  кипит и превращается в пар. Четвёртым агрегатным состоянием вещества часто считают плазму.

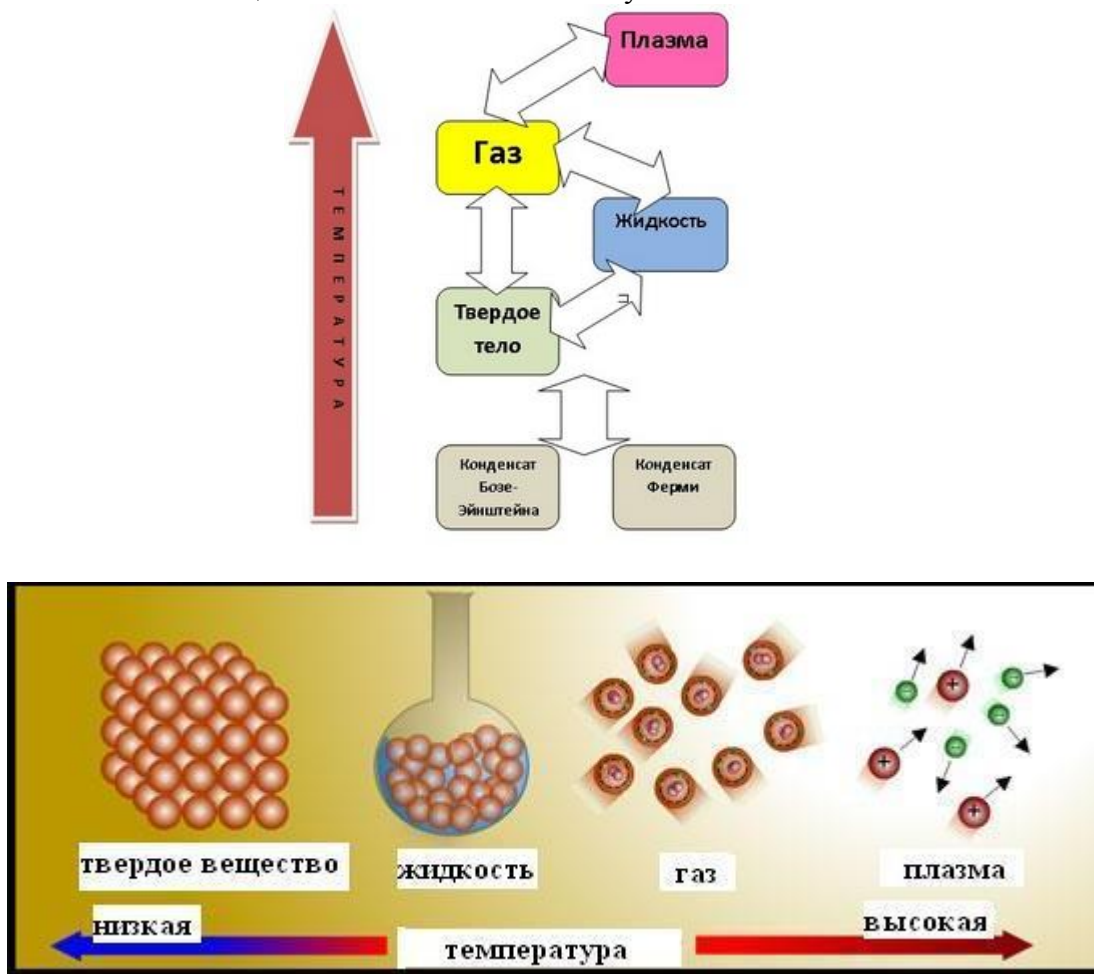


Рис. 1. Агрегатные состояния вещества

Переход из одного агрегатного состояния в другое называется *фазовым переходом*.

Переход вещества из твердого состояния в жидкое называется *плавлением*, а температуру, при которой это происходит, – *температурой плавления*. Переход вещества из жидкого состояния в твердое называется *кристаллизацией*, а температуру перехода – *температурой кристаллизации*.

Количество теплоты, которое выделяется при кристаллизации тела либо поглощается телом при плавлении, отнесенное к единице массы тела, называется *удельной теплотой плавления* (кристаллизации)  $\lambda$ :  $Q = \lambda m$ .

При кристаллизации выделяется такое же количество теплоты, какое поглощается при плавлении.

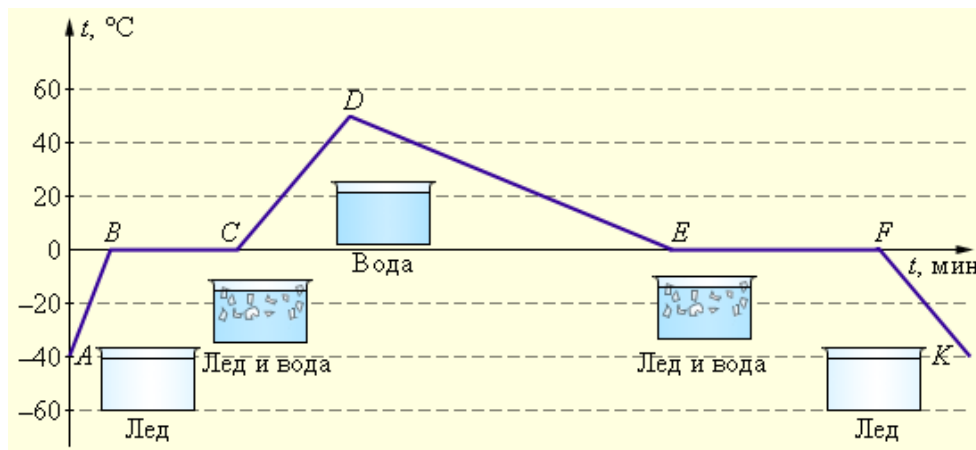
Существует особая категория тел – *аморфные тела*, – у которых не имеется определенной температуры плавления (кристаллизации).

Переход вещества из жидкого состояния в газообразное называется *парообразованием*. Переход вещества из газообразного состояния в жидкое называется *конденсацией*. Количество теплоты, необходимое для парообразования (выделяющееся при конденсации):  $Q = Lm$ , где  $L$  – *удельная теплота парообразования* (конденсации).

Парообразование, происходящее с поверхности жидкости, называется *испарением*. Испарение может происходить при любой температуре. Переход жидкости в пар, происходящий по всему объему тела, называется *кипением*, а температуру, при которой жидкость кипит, – *температурой кипения*.

Наконец, *сублимация* – это переход вещества из твердого состояния непосредственно в газообразное, минуя жидкую стадию.

Если прочие параметры внешней среды (в частности, давление) остаются постоянными, то температура тела в процессе плавления (кристаллизации) и кипения не изменяется.



**Рис. 2.** График плавления и отвердевания кристаллических тел. *AB* – нагревание льда. *BC* – плавление льда. *CD* – нагревание воды. *DE* – охлаждение воды. *EF* – отвердевание воды. *FK* – охлаждение льда.

Если количество молекул, покидающих жидкость, равно количеству молекул, возвращающихся в жидкость, то говорят, что наступило динамическое равновесие между жидкостью и ее паром. Пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью, называется *насыщенным*.

Агрегатное состояние вещества зависит от физических условий, в которых оно находится, главным образом от температуры и от давления. Определяющей величиной является отношение средней потенциальной энергии взаимодействия молекул к их средней кинетической энергии. Так, для твёрдого тела это отношение больше 1, для газов меньше 1, а для жидкостей приблизительно равно 1. Переход из одного агрегатного состояния вещества в другое сопровождается



скачкообразным изменением величины данного отношения, связанным со скачкообразным изменением межмолекулярных расстояний и межмолекулярных взаимодействий.

В газах межмолекулярные расстояния велики, молекулы почти не взаимодействуют друг с другом и движутся практически свободно, заполняя весь объём. В жидкостях и твёрдых телах – конденсированных средах – молекулы (атомы) расположены значительно ближе друг к другу и взаимодействуют сильнее.

Индивидуальное вещество в газообразном состоянии характеризуется следующими величинами:  $P$  - давлением;  $T$  или  $t$  - температурой, измеряемой в градусах Кельвина или Цельсия;  $V$  - объёмом;  $m$  - массой всего газа;  $M$  - молярной массой. Взаимосвязь между этими величинами устанавливают газовые законы. При этом используется простейшая модель газообразного состояния веществ - идеальный газ, которая основана на следующих допущениях: 1) между частицами газа отсутствуют силы взаимодействия; 2) сами частицы представляют собой материальные точки.

Вначале были установлены газовые законы, справедливые для постоянной массы данного газа (т.е.  $m = \text{const}$  и  $M = \text{const}$ ), и, кроме того, одна из оставшихся величин, ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ) также поддерживается постоянной.

1.  $T = \text{const}$  (изотермический процесс).

Взаимосвязь между изменением  $P$  и  $V$  выражается законом Бойля-Мариотта

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2, \text{ или } P \cdot V = \text{const}.$$

2.  $P = \text{const}$  (изобарический процесс).

Взаимосвязь между изменением  $V$  и  $t$  выражается законом Гей-Люссака

$$V_1 = V_0 \cdot (1 + \alpha t)$$

где  $\alpha$  - коэффициент удельного объёмного расширения, равный для всех газов  $1/273 \text{ град}^{-1}$ .

Если это значение подставить в уравнение (2) и температуру выразить в шкале Кельвина, то закон Гей-Люссака запишется так:

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2, \text{ или } V / T = \text{const}$$

3.  $V = \text{const}$  (изохорический процесс).

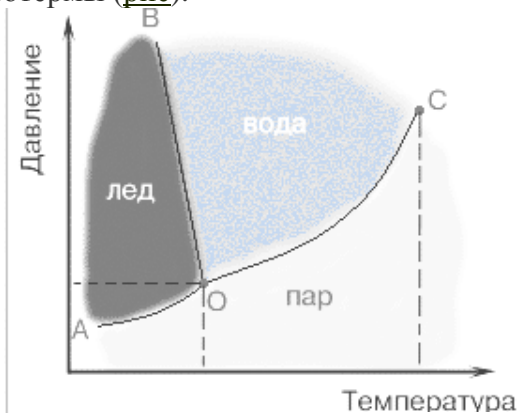
Взаимосвязь между  $P$  и  $t$  выражается законом Шарля

$$P_1 = P_0 (1 + \alpha t),$$

где  $\alpha = 1/273 \text{ град}^{-1}$ . В более удобной форме закон Шарля можно записать так:

$$P_1 / T_1 = P_2 / T_2, \text{ или } P / T = \text{const}. (4)$$

На основе трех частных законов можно легко вывести объединенный газовый закон. Изобразим в координатах  $p - V$  две изотермы (рис).



**Рис.3. Диаграмма состояния воды.**

Линии OA, OB и ось  $p$  выделяют ту область на диаграмме состояния воды, где существует лед. Линии OA, OC и ось  $t$  выделяют область существования водяного пара - лед и жидкая вода могут испаряться и при комнатной температуре. В метеосводках часто сообщают о величине относительной влажности воздуха. Некоторые вещества на воздухе подвергаются гидролизу, потому что в воздухе всегда содержится водяной пар. Линии OB и OC ограничивают область существования воды в виде жидкости. Линия OB отвечает тем температурам и давлениям, при

которых могут одновременно сосуществовать лед и вода. Линия ОС характеризует зависимость температуры кипения жидкости от внешнего давления. Линия ОА позволяет описать возгонку льда. Точка О - тройная точка ( $t = 0.00760 \text{ C}$ ,  $p = 4.7 \text{ мм.рт.ст.}$ ), в которой сколь угодно долго в равновесии могут находиться лед, вода и водяной пар. Точка С - критическая точка ( $t = 374 \text{ C}$ ,  $p = 218 \text{ атм}$ ). При температурах выше критической водяной пар ведет себя как газ, который никаким повышением давления нельзя перевести в конденсированное состояние. Почти для каждого вещества можно привести свою диаграмму состояния.

Состояние газа в точке 1 характеризуется параметрами  $P_1, V_1, T_1$ , в точке 2 -  $P_2, V_2, T_2$ . Перевести систему из точки 1 в точку 2 можно, например, по пути 1-3 ( $T = \text{const}$ ) и по пути 3 - 2 ( $P = \text{const}$ ). Состояние газа в точке 3 будет характеризоваться величинами  $P_3 = P_2, V_3, T_3 = T_1$ .

Чтобы установить взаимосвязь между  $P_1, V_1, T_1$  и  $P_2, V_2, T_2$ , рассмотрим взаимосвязь этих величин с параметрами газа в промежуточной точке 3. Процесс 1-3 - изотермический, поэтому

$$P_1 V_1 = P_3 V_3 \text{ или } P_1 V_1 = P_2 V_3 \text{ и } V_3 = P_1 V_1 / P_2.$$

$$\text{Процесс 3-2 - изобарический, поэтому } V_3 / T_3 = V_2 / T_2 \text{ или } V_3 / T_1 = V_2 / T_2 \text{ и } V_3 = V_2 T_1 / T_2.$$

Приравнявая и объединяя величины с одинаковыми индексами, получим

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2, \text{ или } PV / T = \text{const}$$

объединенный газовый закон, из которого легко можно получить частные законы.

Подчеркнем, что объединенный газовый закон, как и частные законы, справедлив только для постоянной массы данного газа.

После того, как было установлено экспериментально, что 1 моль любого газа при нормальных условиях ( $P = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;  $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$  или  $T = 273 \text{ К}$ ) занимает объем 22,4 л, объединенный газовый закон для одного моля любого газа стали записывать так:  $P V = R T$ , где  $R$  - универсальная газовая постоянная.

Действительно, объединенный газовый закон для любой постоянной массы газа (а значит, и для одного моля газа) имеет вид:  $P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$ , или  $PV / T = \text{const}$ , но и для одного моля газа  $\text{const}$  имеет одно и то же значение для всех реальных газов при таких условиях, при которых они ведут себя как идеальный газ. Обозначив эту постоянную  $R$  - газовая постоянная равна работе расширения 1 моля идеального газа при нагревании на 1 К при постоянном давлении. Чтобы найти численное значение  $R$ , необходимо знать, какой объем занимает газ при каких-либо определенных значениях  $P$  и  $T$ . Проще всего считать условия нормальными, тогда

$$R = PV / T = P_0 V_0 / T_0 \text{ и в системе СИ } R = 8,3144 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Левая часть уравнения увеличивается в  $v$  раз, так как  $v$  молей займут в  $v$  раз больший объем, а правая часть не изменится ( $R$  - постоянная величина, а  $T$  не зависит от числа молей). Чтобы уравнение (1) было справедливо для  $v$  молей, надо умножить правую часть на  $v$ :

$PV = vRT$ , где  $v = m / M$ ; число молей равно общей массе газа, деленной на молярную массу. Подставляя это значение в уравнение (2), получим  $PV = m / M \cdot RT$

Уравнение идеального газа называется уравнением Клапейрона-Менделеева, оно выражает взаимосвязь между всеми величинами, характеризующими газ, а поэтому является наиболее общим в приближении модели идеального газа.

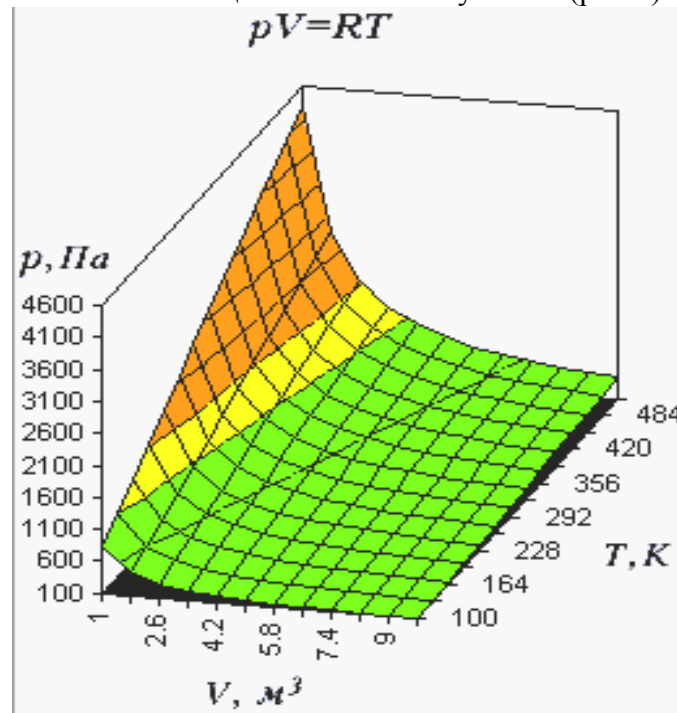
**Из уравнения Клапейрона-Менделеева можно вывести ряд простых, но важных следствий.**

1) Многие газовые реакции происходят при постоянных температуре и давлении. При этих условиях  $V = (R T / P) \cdot v = \text{const} \cdot v$ . Уравнение есть закон Авогадро, который утверждает, что в равных объемах газов при постоянных температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.

2) Другое интересное следствие касается плотности газов. Из уравнения (3) следует, что  $\rho = m / V = (P / R T) \cdot M = \text{const}$  при постоянных давлении и температуре. Это означает, что при этих условиях плотность газа определяется только его молярной массой. Такой результат позволяет ввести понятие относительной плотности одного газа по другому:  $D_1 = \rho_1 / \rho_2 = M_1 / M_2$ . Эта величина показывает, во сколько раз первый газ тяжелее второго при одинаковых условиях.

3) Если реакция происходит в замкнутом сосуде ( $V = \text{const}$ ) при постоянной температуре, то

$P = (RT / V) \cdot v = \text{const} \cdot v$ . Это соотношение означает, что в замкнутом сосуде при заданных условиях давление зависит только от общего числа молекул газов (рис.4).



**Рис.4. Уравнение идеального газа**

В жидком состоянии молекулы очень близко расположены друг к другу и поэтому достаточно велики силы межмолекулярного взаимодействия. Вместе с тем тепловое движение молекул приводит к их хаотическому движению и этим жидкость напоминает газ. Если между молекулами жидкости могут образовываться водородные связи, то наряду с мономерными молекулами в жидкости могут появиться димерные, тримерные и т.д. Величину межмолекулярного взаимодействия в жидком состоянии можно оценить по той энергии (теплоте испарения), которую нужно затратить, чтобы 1 моль жидкости перевести в пар. По температуре кипения и величине мольной теплоты испарения можно судить и о величине водородных связей, если для молекул данного вещества они возможны.

Это приводит к сохранению жидкостями и твёрдыми телами своего объёма. Однако, характер движения молекул в твёрдых телах и жидкостях различен, чем и объясняется различие их структуры и свойств.

У твёрдых тел в кристаллообразном состоянии атомы совершают лишь колебания вблизи узлов кристаллической решётки; структура этих тел характеризуется высокой степенью упорядоченности – дальним и ближним порядком. Тепловое движение молекул (атомов) жидкости представляет собой сочетание малых колебаний около положений равновесия и частых переключений из одного положения равновесия в другое. Последние обуславливают существование в жидкостях лишь ближнего порядка в расположении частиц, а также свойственные им подвижность и текучесть.

Плавление – это переход вещества из твердого агрегатного состояния в жидкое. Этот процесс происходит при нагревании, когда телу сообщают некоторое количество теплоты  $+Q$ . Например, легкоплавкий металл свинец переходит из твердого состояния в жидкое, если его нагреть до температуры 327 С. Свинец запросто плавится на газовой плите, например в ложке из нержавеющей стали (известно, что температура пламени газовой горелки – 600-850°С, а температура плавления стали – 1300-1500°С).

Если, плавя свинец, измерять его температуру, то можно обнаружить, что сначала она плавно возрастает, но после некоторого момента остается постоянной, несмотря на дальнейшее нагревание. Этот момент соответствует плавлению. Температура держится постоянной до тех пор,

пока весь свинец не расплавится, и только после этого начинает повышаться снова. При охлаждении жидкого свинца наблюдается обратная картина: температура падает до момента начала затвердевания и остается постоянной все время, пока свинец не перейдет в твердую фазу, а потом вновь понижается.

Аналогичным образом ведут себя все чистые вещества. Постоянство температуры при плавлении имеет большое практическое значение, поскольку позволяет градуировать термометры, изготавливать плавкие предохранители и индикаторы, которые расплавляются при строго заданной температуре.

Что же происходит при плавлении? Самое очевидное явление – нарушения в пространственной кристаллической решетке, то есть в порядке расположения атомов, характерном для вещества, находящегося в твердом состоянии. Атомы в кристалле колеблются около своих положений равновесия. С повышением температуры амплитуда колебаний возрастает и достигает некоторой критической величины, после чего кристаллическая решетка разрушается. Для этого требуется дополнительная тепловая энергия, поэтому в процессе плавления температура не повышается, хотя тепло продолжает поступать.

Температура плавления вещества зависит от давления. Для веществ, у которых объем при плавлении возрастает (а таких подавляющее большинство), повышение давления повышает температуру плавления и наоборот. У воды объем при плавлении уменьшается (поэтому, замерзая, вода разрывает трубы), и при повышении давления лед плавится при более низкой температуре. Аналогичным образом ведут себя висмут, галлий и некоторые марки чугунов. При затвердевании атомы вновь выстраиваются в определенном порядке и выделяется теплота затвердевания. Как только тело полностью затвердевает, его температура начинает понижаться.

В отличие от других агрегатных состояний вещества плазма представляет собой газ заряженных частиц (ионов, электронов), которые электрически взаимодействуют друг с другом на больших расстояниях. Это определяет ряд своеобразных свойств плазмы. Плазма – это ионизированный газ с одинаковой плотностью как положительных так и отрицательных зарядов. Как известно, при сильном нагревании любое вещество переходит в третье агрегатное состояние – газ. Если продолжать разогревать полученное газообразное вещество, то на выходе получим вещество с резко увеличенным процессом термической ионизации, составляющие газ атомы распадаются образуя ионы. Данное состояние можно наблюдать невооруженным глазом. Наше Солнце – звезда, как и миллионы остальных звезд и галактик во вселенной есть ничто иное как высокотемпературная плазма. К сожалению на Земле, в естественных условиях плазма не существует. Но наблюдать мы ее все же можем, например вспышку молнии. В лабораторных условиях плазму впервые удалось получить в результате пропускания через газ высокого напряжения(рис.5). Сегодня многие из нас пользуются плазмой в быту – это обычные газоразрядные лампы дневного света. На улицах сплошь и рядом наблюдается неоновая реклама, которая есть ничто иное как низкотемпературная плазма в стеклянных трубках.



**Рис.5.Низкотемпературная плазма.**

Для того, что бы из газообразного состояния перейти к плазме, газ необходимо ионизировать. От числа атомов зависит напрямую и степень ионизации. Еще одним условием является температура.

До 1879 года физика описывала и руководствовалась всего тремя агрегатными состояниями веществ. Пока английский ученый, химик и физик, – Уильям Крукс не начал проводить опыты по исследованию проводимости электричества в газах. К его открытиям причисляют открытие элемента талия, получение гелия в лабораторных условиях и, конечно, первые опыты с получением холодной плазмы в газоразрядных трубках. Привычный нам термин “плазма” был применен впервые в 1923 году американским ученым Ленгмюром, а позднее и Тонксоном. До этого времени “плазмой” обозначали лишь бесцветную составляющую крови или молока.

Сегодня исследования показывают, вопреки распространенному мнению, в состоянии плазмы находится порядка 99% всего вещества во вселенной. Все звезды, все межзвездное пространство, галактики, туманности, солнечный ветер – типичные представители плазмы. На земле мы можем наблюдать такие природные явления как молния, северное сияние, “огни святого Эльма”, ионосфера Земли и, конечно, огонь. Человек так же научился применять плазму себе во благо. Благодаря четвертому агрегатному состоянию вещества мы можем пользоваться газоразрядными лампами, плазменными телевизорами, дуговой электросваркой, лазерами. Так же, явления плазмы мы можем наблюдать при ядерном взрыве или запуске космических ракет.

По классификации плазму делят на низкотемпературную и высокотемпературную, равновесную и неравновесную, идеальную и неидеальную. Низкотемпературная плазма характеризуется малой степенью ионизации (порядка 1%) и температурой до 100 тысяч градусов. Именно по этому плазму такого рода часто используют в различных технологических процессах (нанесение алмазной пленки на поверхность, изменение смачиваемости вещества, озонирование воды и т.д.).

Высокотемпературная или “горячая” плазма обладает практически 100% ионизацией (именно такое состояние и подразумевают под четвертым агрегатным состоянием) и температурой до 100 миллионов градусов. В природе – это звезды. В земных условиях именно высокотемпературная плазма используется для опытов термоядерного синтеза. Контролируемая реакция достаточно сложна и энергозатратна, а вот неконтролируемая достаточно зарекомендовала себя как оружие колоссальной мощности – термоядерная бомба, испытанная СССР 12 августа 1953 года.

**Получение плазмы.** Чтобы перевести газ в состояние плазмы, нужно оторвать хотя бы часть электронов от атомов, превратив эти атомы в ионы. Такой отрыв от атомов называют ионизацией. В природе и технике ионизация может производиться различными путями. Самые распространенные из них:

- Ионизация тепловой энергией
- Ионизация электрическим разрядом.
- Ионизация давлением.
- Ионизация лазерным излучением.

**Использование плазмы.** Наиболее широко плазма применяется в светотехнике – в газоразрядных лампах, освещающих улицы. Гуляя вечером по улицам города, мы любуемся световыми рекламными, не думая о том, что в них светится неоновая или аргоновая плазма. Пользуемся лампами дневного света. Всякий, кто имел «удовольствие» устроить в электрической сети короткое замыкание, встречался с плазмой. Искра, которая проскакивает между проводами, состоит из плазмы электрического разряда в воздухе. Дуга электрической сварки тоже плазма. Любое вещество, нагретое до достаточно высокой температуры, переходит в состояние плазмы. Легче всего это происходит с парами щелочных металлов, таких, как натрий, калий, цезий. Обычное пламя обладает некоторой теплопроводностью; оно, хотя и в слабой степени, ионизировано, то есть является плазмой. Причина этой проводимости - ничтожная примесь натрия, который можно распознать по желтому свечению. Для полной ионизации газа нужна температура в десятки тысяч градусов. Кроме того, плазма применяется в самых разных газоразрядных приборах: выпрямителях электрического тока, стабилизаторах напряжения, плазменных усилителях и генераторах сверхвысоких частот (СВЧ), счётчиках космических частиц. Все так называемые

газовые лазеры (гелий-неоновый, криптоновый, на диоксиде углерода и т. п.) на самом деле плазменные: газовые смеси в них ионизованы электрическим разрядом. Свойствами, характерными для плазмы, обладают электроны проводимости в металле (ионы, жестко закрепленные в кристаллической решётке, нейтрализуют их заряды), совокупность свободных электронов и подвижных «дырок» (вакансий) в полупроводниках. Поэтому такие системы называют *плазмой твёрдых тел*. Газовую плазму принято разделять на *низкотемпературную* - до 100 тыс. градусов и *высокотемпературную* - до 100 млн градусов. Существуют генераторы низкотемпературной плазмы - плазмотроны, в которых используется электрическая дуга. С помощью плазмотрона можно нагреть почти любой газ до 7000-10000 градусов за сотые и тысячные доли секунды. С созданием плазмотрона возникла новая область науки - плазменная химия: многие химические реакции ускоряются или идут только в плазменной струе. Плазмотроны применяются и в горно-рудной промышленности, и для резки металлов. Созданы также плазменные двигатели, магнитогидродинамические электростанции. Разрабатываются различные схемы плазменного ускорения заряженных частиц. Центральной задачей физики плазмы является проблема управляемого термоядерного синтеза. Термоядерными называют реакции синтеза более тяжёлых ядер из ядер лёгких элементов (в первую очередь изотопов водорода - дейтерия D и трития T), протекающие при очень высоких температурах. В естественных условиях термоядерные реакции происходят на Солнце: ядра водорода соединяются друг с другом, образуя ядра гелия, при этом выделяется значительное количество энергии. Искусственная реакция термоядерного синтеза была осуществлена в водородной бомбе.

Переходы из более упорядоченного по структуре агрегатного состояния в менее упорядоченное могут происходить не только при определённых температуре и давлении, но и непрерывно. Возможность непрерывных переходов указывает на некоторую условность выделения агрегатных состояний вещества. Это подтверждается существованием аморфных твёрдых тел, сохраняющих структуру жидкости, несколько видов кристаллического состояния у некоторых веществ, существование жидких кристаллов, существованием у полимеров особого высокоэластичного состояния, промежуточного между стеклообразным и жидким, и другое.

В связи с этим в современной физике вместо понятия агрегатного состояния пользуются более широким понятием – фазы.

Если в системе есть реальные поверхности раздела, отделяющие друг от друга части системы, различающиеся по свойствам, то система называется гетерогенной (насыщенный раствор с осадком), если таких поверхностей нет, система называется гомогенной (истинный раствор). Гетерогенные системы содержат не менее двух фаз.

Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем физическим и химическим свойствам (не зависящим от количества вещества) и отграниченных от других частей системы поверхностью раздела. Внутри одной фазы свойства могут изменяться непрерывно, но на поверхности раздела между фазами свойства меняются скачком. Пример двухфазной системы – поверхность реки в ледоход.

Компонентами называют вещества, минимально необходимые для составления данной системы (минимум один). Число компонентов в системе равно числу веществ в ней присутствующих, минус число связывающих эти вещества независимых уравнений. Компонентом называют вещество, которое может быть выделено из данной системы и количество которого можно менять (хотя бы в некоторых пределах) независимо от других.

Дисперсные системы – гетерогенные системы из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Одна из фаз образует непрерывную *дисперсионную среду*, в которой распределена *дисперсная фаза* в виде мелких кристаллов, твердых аморфных частиц, капель или пузырьков.

*Грубодисперсные* системы имеют размеры частиц выше 1 мкм, (удельная поверхность не более 1 м<sup>2</sup>/г), тонко(высоко)дисперсные или *коллоидные* системы содержат частицы от 1 нм до 1 мкм (удельная поверхность – сотни м<sup>2</sup>/г). По агрегатному состоянию делят на: газодисперсионные – аэрозоли (дымы, пыли, туманы), порошки, волокнистые материалы;

жидкодисперсионные с твердой дисперсной фазой – грубодисперсные суспензии и пасты, высокодисперсные золи и гели;  
жидкодисперсионные с жидкой дисперсной фазой – грубодисперсные эмульсии, высокодисперсные эмульсии и латексы;  
жидкодисперсионные с газовой дисперсной фазой – грубодисперсные газовые эмульсии и пены;  
твердодисперсионные – например, рубиновые стекла, минералы типа опала, микропористые материалы.

Золи (нем. ед.ч. Sol) (лиозоли, коллоидные растворы) – высокодисперсные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой. Частицы дисперсной фазы золя вместе с окружающей их сольватной оболочкой из молекул (ионов) дисперсионной среды называют мицеллами. Размер частиц лиозоля в пределах  $10^{-7} - 10^{-5}$  см. Мицеллы лиофильных зольей состоят из дифильных (например, состоящих из гидрофильной и гидрофобной части) молекул, которые находятся в термодинамическом равновесии с неассоциированными молекулами. Пример – мыло в воде.

Лиофобные золи неравновесны и требуют стабилизации. Пример мицеллы лиофобного золя бромида серебра:  $\{m[AgBr]nBr(n-x)K^+\} xK^+$ .

**Золь** – коллоидно-дисперсная система с изолированными друг от друга, а **гель** – с соприкасающимися (агрессивными) коллоидными частицами; **суспензия** – грубодисперсная система с относительно малой, а **паста** – большой концентрацией дисперсной фазы.

## ЛЕКЦИЯ № 2 “Химическая термодинамика. Основы биоэнергетики”

### План.

1. Основные понятия термодинамики.
2. Внутренняя энергия системы, энтальпия. Первый закон термодинамики.
3. Закон Гесса и его следствие.
4. Энтропия – как мера неупорядоченности системы. Второй закон термодинамики.
5. Свободная энергия Гиббса. Экзэргонические и эндэргонические процессы.
6. Биохимические аспекты основных принципов термодинамики. Сопряженные реакции.
7. Понятие о гомеостазе.

### 1. Основные понятия термодинамики

Термодинамика изучает законы, которые описывают энергетические превращения, сопровождающие физические, химические и биологические процессы. Одним из основных понятий в термодинамике является система.

Системой называют тело или группу взаимодействующих тел, фактически или мысленно выделяемых из окружающей среды.

Классификация систем и их характеристики. В зависимости от однородности различают гомогенные и гетерогенные системы.

Гомогенная система - это однородная система, в которой нет частей, различающихся по свойствам и разделенных поверхностями раздела. Гомогенными системами являются, например, воздух, вода, истинные растворы.

Гетерогенная система - это разнородная система, состоящая из двух или более частей, отличающихся по свойствам, между которыми есть поверхность раздела, где свойства системы резко меняются. Гетерогенными системами являются, например, молоко, цельная кровь, смеси воды и льда, воды и масла. Для гетерогенных систем часто используют понятие "фаза". В этих случаях фаза рассматривается как часть гетерогенной системы, которая имеет одинаковые свойства и ограничена границей раздела. Например, в молоке имеются три фазы: водная фаза, представляющая собой водный раствор солей, углеводов, белков и других веществ, в которой распределены две другие фазы: мелкие капельки жидких жиров и маленькие частички твердых жиров. Существующие на Земле живые системы - гетерогенные. Они всегда отделены от окружающей среды оболочкой, и, кроме того, внутри каждой живой клетки имеется множество различных мембран - границ между ее частями.

В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают системы изолированные, закрытые и открытые.

Изолированная система характеризуется отсутствием обмена энергией и веществом с окружающей средой.

Закрытая система обменивается с окружающей средой энергией, а обмен веществом исключен.

Открытая система обменивается с окружающей средой энергией и веществом, а следовательно, и информацией. Живой организм представляет собой открытую систему, жизнедеятельность которой невозможна без постоянного обмена веществом, энергией и информацией с окружающей средой. Абсолютно изолированных систем в природе нет.

В термодинамике принято различать три состояния системы: равновесное, стационарное и переходное.

Термодинамическое равновесное состояние системы характеризуется постоянством всех свойств во времени в любой точке системы и отсутствием потоков вещества и энергии в системе. Термодинамическое равновесное состояние - это прежде всего устойчивое состояние системы. Для выведения системы из этого состояния необходим обмен энергией или веществом между системой и окружающей средой. Важно различать состояния термодинамического равновесия и химического равновесия; последнее всегда имеет динамический характер, так как достигается в результате выравнивания скоростей обратимых процессов.

Стационарное состояние системы характеризуется постоянством свойств во времени, которое поддерживается за счет непрерывного обмена веществом, энергией и информацией между системой и окружающей средой.

Для живого организма характерно стационарное состояние, а не равновесное, означающее для него смерть, так как прекращаются потоки вещества, энергии и информации между организмом и окружающей средой, обеспечивающие его жизнедеятельность.

Когда система переходит из одного равновесного или стационарного состояния в другое, то она находится в переходном состоянии. Переходное состояние характеризуется изменением свойств системы во времени.

Состояние системы характеризуется определенной совокупностью физических и химических величин, которые называются параметрами системы. Параметрами являются: масса ( $m$ ), количество вещества (число молей  $n$ ), объем ( $V$ ), температура ( $t$ ), давление ( $p$ ), концентрация ( $c$ ). Значение параметра можно измерять непосредственно. Параметры системы разделяют на экстенсивные и интенсивные.

Экстенсивные параметры - параметры, значения которых пропорциональны числу частиц в системе (масса, объем, количество вещества).

Интенсивные параметры - параметры, значения которых не зависят от числа частиц в системе (температура, давление, концентрация).

Различие экстенсивных и интенсивных параметров четко проявляется при взаимодействии систем, когда значения экстенсивных параметров суммируются, а интенсивных - усредняются.

Наряду с параметрами для характеристики состояния системы используют функции состояния. Их значения рассчитывают по соответствующим формулам исходя из значений параметров, описывающих данное состояние системы. Такой величиной является, например, энергия. *Функции состояния системы - всегда экстенсивные величины.*

Значения параметров и функций состояния системы определяются только состоянием системы. Поэтому при переходе системы из одного состояния в другое изменение этих величин, т. е.  $\Delta$ , не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы, т. е. их значениями в этих двух состояниях.

Переход системы из одного состояния в другое является процессом.

**Процесс** - это переход системы из одного состояния в другое, сопровождающийся необратимым или обратимым изменением хотя бы одного параметра, характеризующего данную систему.



В термодинамике изменение ( $\Delta$ ) параметра или функции состояния системы в результате процесса вычисляют как разность их значений, характеризующих конечное и начальное состояние системы.

В отличие от состояния системы, которое характеризуется значением параметра или функции состояния, характеристикой процесса является их изменение или постоянство, т. е. значение  $D$ .

Процессы разделяют в зависимости от изменения параметров системы на изотермические, изобарические, изохорические:

изотермический процесс  $T = \text{const}, \Delta T = 0$

изобарический процесс  $p = \text{const}, \Delta p = 0$

изохорический процесс  $V = \text{const}, \Delta V = 0$

Для описания движения материи в живых организмах, по мнению автора, необходимо знать три величины: энергию, энтропию и информацию.

Энергия ( $E$ ) - количественная мера интенсивности различных форм перемещения и взаимодействия частиц в системе, включая перемещение системы в целом и ее взаимодействие с окружающей средой. Энергия имеет размерность кДж/моль.

В зависимости от формы движения различают тепловую, электрическую, химическую, ядерную и другие виды энергии. Термодинамика рассматривает превращение тепловой энергии в другие виды - механическую, химическую, электрическую и т. д. Движение материи включает перемещение частиц, которое характеризуется кинетической энергией ( $E_{\text{кин}}$ ), и взаимодействие частиц, которое характеризуется потенциальной энергией ( $E_{\text{пот}}$ ).

## **2. Внутренняя энергия системы, энтальпия. Первый закон термодинамики.**

Для описания энергетического состояния системы используется ее функция состояния - внутренняя энергия ( $U$ , кДж/моль).

Внутренняя энергия представляет собой полную энергию системы, которая равна сумме потенциальной и кинетической энергии всех частиц этой системы, в том числе на молекулярном, атомном и субатомном уровнях:  $U = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$ . Внутренняя энергия включает потенциальную энергию, обусловленную положением системы в пространстве, и кинетическую энергию движения всей системы в целом. Внутренняя энергия - функция состояния, абсолютное значение которой определить невозможно, так как любая термодинамическая система материальна, а материя - с точки зрения ее строения - неисчерпаема. Экспериментально можно определить изменение внутренней энергии при взаимодействии системы с окружающей средой. При этом взаимодействии обмен энергией может осуществляться в виде работы и теплоты.

**Работа** - энергетическая мера направленных форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой.

Работа ( $A$ ) в термодинамике считается положительной, когда она совершается системой против внешних сил окружающей среды, при этом внутренняя энергия системы уменьшается.

**Теплота** - энергетическая мера хаотических форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой. В термодинамике теплота ( $Q$ ) считается положительной, если она сообщается системе из окружающей среды, при этом внутренняя энергия системы увеличивается.

**Работа и теплота не являются свойствами системы, а характеризуют процесс обмена энергией системы с окружающей средой, поэтому их величины зависят от пути процесса, по которому система перешла из одного состояния в другое.** Термины "работа" и "теплота" означают как сам процесс передачи энергии, так и величину передаваемой при этом энергии.

**Первое начало (или первый закон) термодинамики и есть закон сохранения энергии.** Этот закон выполняется во всех явлениях природы и подтверждается всем опытом человечества. Ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом. Закон сохранения энергии подтверждает положение диалектического материализма о вечности и неуничтожаемости движения, поскольку энергия, есть мера движения при его превращениях из одной формы в другую.

Термодинамика рассматривает преимущественно две формы, в виде которых совершается превращение энергии - теплоту и работу. Поэтому первое начало термодинамики и устанавли-

вадет соотношение между тепловой энергией ( $Q$ ) и работой ( $A$ ) при изменении общей энергии системы ( $\Delta U$ ). Изменение общей энергии системы выражается уравнением  $\Delta U = U_2 + U_1$ .

Из постоянства запаса внутренней энергии изолированной системы непосредственно вытекает: в любом процессе изменение внутренней энергии какой-нибудь системы равно разности между количеством сообщенной системе теплоты и количеством работы, совершенной системой:  $\Delta U = Q - A$ . Отсюда получаем: Первое начало термодинамики имеет несколько формулировок, однако все они выражают одну и ту же суть: неуничтожаемость и эквивалентность энергии при взаимных переходах различных видов ее друг в друга:

*В изолированной системе сумма всех видов энергии есть величина постоянная.*

Уравнение  $Q = \Delta U + A$  является математическим выражением первого начала термодинамики, которое в данном случае имеет следующую формулировку: *подведенное к системе тепло  $Q$  идет на увеличение внутренней энергии системы  $\Delta U$  и на совершение внешней работы  $A$ .*

Если изменение, претерпеваемое системой, бесконечно мало, то уравнение первого начала термодинамики можно записать в следующем виде:  $\delta Q = dU + \delta A$ , где  $\delta Q$  - бесконечно малое количество теплоты (элементарная теплота), поглощаемое системой,  $dU$  - бесконечно малое приращение внутренней энергии системы,  $\delta A$  - бесконечно малая работа (элементарная работа), совершаемая системой в том же процессе.

При переходе системы из одного состояния в другое внутренняя энергия в одних случаях увеличивается, в других - уменьшается. В соответствии с этим изменение внутренней энергии  $\Delta U$  имеет положительный знак или отрицательный. При пользовании уравнением первого начала термодинамики необходимо, чтобы все величины, входящие в это уравнение, были выражены в одних и тех же единицах энергии; чаще всего их выражают в джоулях. Система может переходить из одного состояния в другое различными путями. Но в соответствии с законом сохранения энергии изменение внутренней энергии  $\Delta U$  системы не зависит от пути перехода: оно одинаково во всех случаях, если одинаковы начальное и конечное состояние системы. Количество же теплоты и количество работы  $A$  зависят от этого пути. Однако, как бы ни менялись значения  $Q$  и  $A$  при разных путях перехода системы из одного состояния в другое, их алгебраическая сумма всегда одинакова, если только одинаковы начальное и конечное состояния системы. Первое начало термодинамики имеет огромное философское значение. Утверждая неуничтожаемость энергии, оно тем самым обосновывает и неуничтожаемость материи, поскольку энергия без материи существовать не может. Во всех процессах превращения материи неразрывно связаны с превращением энергии.

### 3. Закон Гесса и его следствие.

Во всех химических явлениях выполняется закон сохранения энергии. Соответственно и все законы термохимии являются следствием первого начала термодинамики,

В 1836 г. Г. И. Гесс установил закон термохимии: *тепловой эффект химических реакций зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому реакция протекает.* Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ  $A_1, A_2, A_3...$  в продукты реакции  $B_1, B_2, B_3...$ , который может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий (рис.1):

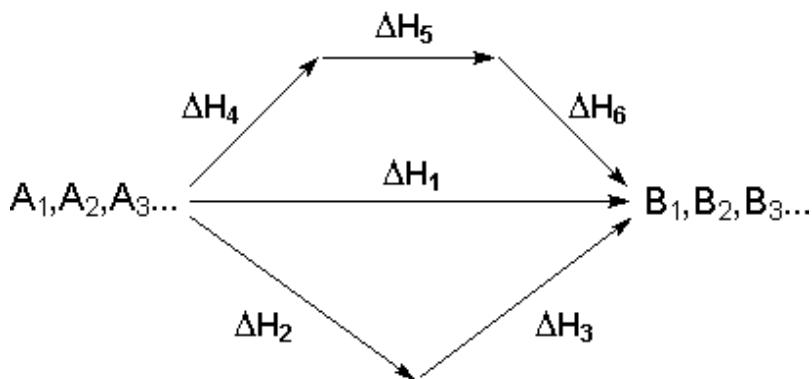
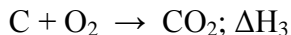
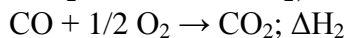
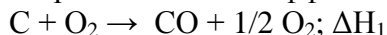


Рис. 1. Обобщенный химический процесс превращения осуществлен различными путями.

Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны следующим соотношением:  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$

Этот закон также является частным случаем первого начала термодинамики применительно к химическим реакциям, протекающим в изохорных или изобарных условиях. Так,  $\text{CO}_2$  можно получить непосредственно, сжигая углерод в кислороде, или же сначала сжигать его до  $\text{CO}$ , а затем уже до углекислого газа. Суммарные тепловые эффекты в обоих случаях равны.



$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Он дает возможность вычислять тепловые эффекты, не проводя химических реакций. Этот закон выполняется также в физиологии и в биохимии. Так, количество теплоты, получаемой от окисления пищевых продуктов в организме в результате целой серии сложных реакций, и количество теплоты, выделяемое при сжигании этих веществ в калориметрической бомбе, оказались тождественными. В качестве продукта неполного окисления белков из организма выделяется мочевины. Именно этим объясняется, что при полном сжигании белка в калориметрической бомбе теплоты выделяется больше, чем при окислении его в живом организме.

В термохимических расчетах часто пользуются следствиями, которые непосредственно вытекают из закона Гесса.

Следствие первое. Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным, то разница между тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое. Это следствие используется в термохимических расчетах. Пользуясь следствием из закона Гесса, можно рассчитать тепловые эффекты перехода из одного аллотропного состояния в другое. Так, при переходе от алмаза к графиту выделяется  $\Delta H = -1,9$  кДж/моль; при переходе от графита к алмазу поглощается  $\Delta H = 1,9$  кДж/моль.

Следствие второе. В 1870 г. Лавуазье и Лаплас установили закон *количество тепла, необходимое для разложения сложного вещества на более простые, равно количеству тепла, выделяющемуся при его образовании из простых веществ.*

Закон Лавуазье-Лапласа является частным случаем закона сохранения энергии и имеет большое практическое применение. Он выполняется при образовании химических соединений из более сложных веществ. Например, теплота образования  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  из  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  равна 13 кДж. Для разложения же одного моля  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на исходные оксиды  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  необходимо затратить также 13 кДж.

Закон Гесса дает возможность определять тепловые эффекты таких реакций, которые или не реализуемы, или не могут быть проведены чисто и до конца. На основании этого закона с термохимическими уравнениями можно производить те же действия, что и с обычными алгебраическими уравнениями.

#### **4.Энтропия – как мера неупорядоченности системы. Второй закон термодинамики.**

Наряду с энергией для характеристики движения частиц в термодинамике используется еще одна функция состояния – энтропия. **Энтропия (S)** - термодинамическая функция, характеризующая меру неупорядоченности системы, т. е. неоднородности расположения и движения ее частиц. Изменение энтропии системы в условиях термодинамически обратимого процесса равно отношению передаваемой теплоты к абсолютной температуре, при которой осуществляется данный процесс:

$$S = \frac{Q}{T}$$

Энтропия имеет размерность Дж/(моль • К). Энтропия является экстенсивным свойством системы, поэтому изменение энтропии системы в результате какого-либо процесса равно разности энтропии конечного и начального состояний системы, независимо от пути процесса:  $\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}}$

Описание движения материи невозможно без таких термодинамических характеристик, как энергия и энтропия. Если энергия количественно характеризует интенсивность движения и взаимодействия частиц в системе, то энтропия - мера неупорядоченности системы, т. е. расположения и движения ее частиц. Изменение энтропии ( $\Delta S$ ) в процессе превращения энергии из одного вида в другой характеризует величину рассеяния энергии при этом процессе. Чем больше  $\Delta S$  в процессе превращения энергии из одного вида в другой, тем меньше коэффициент полезного действия (КПД) этого процесса. Именно этим объясняется низкий КПД при превращении тепловой энергии в электрическую (теоретический КПД  $\approx 40\%$ ). В то же время в гальваническом элементе, где химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую, КПД может достигать 98 %. В первом случае хаотические формы движения частиц необходимо превратить в направленное движение, т. е. имеем сильное изменение энтропии. Во втором случае направленное движение электронов и ионов, сопровождающее химическую реакцию, превращается в направленное движение заряженных частиц, т. е. упорядоченность движения частиц сохраняется, и поэтому изменение их энтропии и рассеяние энергии незначительно.

Для полной характеристики движения частиц в системе наряду с энергией и энтропией автор считает необходимой еще одну функцию состояния - информацию.

Информация (I) - мера организованности системы, т. е. упорядоченности расположения и движения ее частиц. Информация выражается в битах, причем 1 бит информации эквивалентен  $10^{-23}$  Дж/К, т. е. является очень малой термодинамической величиной. Энтропия и информация являются статистическими характеристиками движения, описывающими его с противоположных сторон. Это видно из взаимосвязи этих величин с соответствующими вероятностями данного состояния:

$$S = k \ln W \quad I = -k \ln w = k \ln \frac{1}{w}$$

где W - термодинамическая вероятность, равная числу возможных состояний системы при заданных значениях энергии, объема и числа частиц (W - очень большая величина); w - математическая вероятность данного информационного состояния системы (w - очень малая величина); k - постоянная Больцмана Дж/(моль • К)

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314}{6.02 \cdot 10^{23}} = 1.36 \cdot 10^{-23}$$

Видимая эквивалентность информации и энтропии подобна эквивалентности массы и энергии по закону Эйнштейна:  $E = mc^2$ . Для самоорганизующихся систем наряду с законами сохранения массы, электрического заряда, энергии имеет место еще один закон сохранения:

$$I + S = \text{const}$$

При этом, конечно, обе величины измеряются в одинаковых единицах, а значение их суммы зависит от типа системы. Это соотношение означает, что энтропия есть мера недостатка информации. При возрастании I убывает S и наоборот. Физический смысл этого закона: за полученную информацию система платит уменьшением своей энтропии, поэтому получение системой любой информации всегда связано с возрастанием энтропии в окружающей среде. Живые организмы - это высокоупорядоченные системы, содержащие колоссальное количество информации и, соответственно, обедненные энтропией. Понятие "информация системы" тесно связано с ее структурой, поэтому целесообразно для характеристики соответствующих систем (нуклеиновые кислоты, белки, водные системы) использовать термин "структурно-информационные свойства".

Одним из важных аспектов термодинамики является формулировка условий самопроизвольности протекания любых процессов. Самопроизвольным, или спонтанным, является процесс, который совершается в системе без затраты работы извне и который уменьшает работоспособность системы после своего завершения.

Следовательно, самопроизвольно система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое. На основе первого закона термодинамики можно сформулиро-

вать один из важных принципов самопроизвольности протекания процессов в системе, заключающийся в стремлении системы к минимуму энергии за счет выделения энергии в окружающую среду. Этот энергетический принцип особенно важен для простых систем, которые можно рассматривать как единую частицу. Например, капля дождя всегда самопроизвольно падает вниз, уменьшая при этом свою потенциальную энергию.

Эту каплю воды в то же время необходимо рассматривать как совокупность очень большого числа молекул, когда происходит процесс ее испарения, протекающий самопроизвольно, несмотря на то, что он эндотермический (требует поступления энергии из окружающей среды). Следовательно, для описания условий протекания самопроизвольных процессов одного энергетического принципа недостаточно, особенно в системах, состоящих из большого числа частиц. Главное изменение, которое происходит при испарении капли, заключается в переходе системы из жидкого состояния (с частично упорядоченным состоянием частиц) в парообразное, в котором частицы не упорядочены. Таким образом, для описания движения в системах, содержащих большое число частиц, необходимо учитывать неупорядоченность расположения и движения этих частиц, т. е. энтропию системы.

Значение энтропии системы как меры ее неупорядоченности зависит от агрегатного состояния и природы вещества, температуры, давления и сложности системы.

Энтропия вещества в газообразном состоянии больше, чем энтропия его в жидком состоянии, а последняя больше энтропии этого вещества в твердом состоянии:

$$S_{г} > S_{ж} > S_{тв}$$

Энтропия простых веществ зависит от их аллотропной формы:

$$S(C_{\text{Графит}}) > S(C_{\text{Алмаз}}) \quad S(O_2) > S(O_2)$$

Энтропия системы при повышении температуры возрастает, так как увеличивается неупорядоченность движения частиц:

$$\text{если } T_1 > T_2, \text{ то } S_1 > S_2$$

Энтропия системы при повышении давления уменьшается, так как снижается неупорядоченность движения частиц:

$$\text{если } p_1 > p_2, \text{ то } S_1 < S_2$$

Энтропия системы с увеличением ее сложности повышается, так как возрастает число видов частиц и вариантов их расположения.

Для энергетической характеристики вещества при стандартных условиях, наряду со стандартной энтальпией, используют стандартную энтропию вещества  $S^\circ$ . В отличие от стандартной энтальпии, стандартная энтропия простых веществ не равна нулю. Энтропия всех веществ всегда больше нуля. В случае идеально упорядоченного кристалла при температуре 0 К его энтропия  $S = 0$ . Это дает естественную нулевую точку отсчета для значений энтропии (отсутствующую для ранее рассмотренных функций состояния  $U$  и  $H$ ) и позволяет измерить или теоретически рассчитать абсолютные значения энтропии. Поэтому перед символом энтропии вещества не ставят знак дельта ( $\Delta$ ). Значения энтропии для стандартных состояний веществ приведены в справочниках термодинамических величин.

Изменение стандартной энтропии в химической реакции ( $\Delta S^\circ_p$ ) определяется разностью алгебраических сумм стандартных энтропии продуктов реакции  $Y_j$  и исходных веществ  $X_i$  с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S^\circ_p = \sum \nu_j S^\circ_j(Y_j) - \sum \nu_i S^\circ_i(X_i)$$

Второй закон (второе начало) термодинамики определяет направленность и пределы протекания самопроизвольных процессов, в том числе и биохимических. Сначала рассмотрим изолированную систему, где исключен обмен энергией и веществом. Допустим, что в изолированной системе находятся два любых газа, например гелий и аргон, которые не взаимодействуют между собой и не перемешаны. Естественно, эти два газа будут самопроизвольно и необратимо смешиваться, а все свойства системы останутся без изменения, за исключением ее энтропии. В исходном состоянии системы, когда газы еще не смешались, ее энтропия  $S_{\text{нач}}$  меньше, чем энтропия  $S_{\text{кон}}$  состояния после смешивания газов, характеризующегося неупорядоченностью рас-

положения и движения молекул газов. Следовательно, в результате самопроизвольного необратимого процесса в изолированной системе ее энтропия возросла:  $\Delta S - S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} > 0$ .

На основе этого сформулирован второй закон термодинамики для изолированных систем.

В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие необратимые процессы, при которых энтропия системы возрастает, т. е.  $\Delta S > 0$ .

Для неизолированных систем нужно учитывать не только изменение энтропии, но и изменение энергии. Поэтому необходимо рассматривать две тенденции, определяющие направление самопроизвольно протекающих процессов:

- 1) стремление системы к достижению минимума энергии;
- 2) стремление системы к максимуму энтропии, т. е. к неупорядоченности.

Все процессы, при которых энергия в системе уменьшается, а энтропия возрастает, протекают самопроизвольно. Самопроизвольность других процессов зависит от того, какая из этих двух тенденций - энергетическая или энтропийная - окажется более эффективной, какая из этих противоборствующих тенденций получит перевес над другой. В этом проявляется противоречивость материального мира.

### **5. Свободная энергия Гиббса. Экзэргонические и эндэргонические процессы.**

Для однозначной формулировки условие протекания самопроизвольных процессов в любых системах необходимо ввести еще одну термодинамическую функцию, которая характеризовала бы одновременно и энергетику, и неупорядоченность данных систем. Впервые такую термодинамическую функцию ввел Д. У. Гиббс, и в память об этом выдающемся американском ученом ее называли энергией Гиббса.

Биохимические реакции обычно происходят при изобарно-изотермических условиях. В этих условиях энергетическое состояние системы характеризуется энтальпией, а мерой неупорядоченности системы будет произведение ее энтропии и температуры. Функцией, учитывающей обе эти характеристики и противоположность в тенденции их изменения при самопроизвольных процессах, является энергия Гиббса  $G$ :

$$G = H - TS$$

Энергия Гиббса является обобщенной термодинамической функцией состояния системы, учитывающей энергетику и неупорядоченность системы при изобарно-изотермических условиях. Энергию Гиббса называют также изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией.

Подобно другим термодинамическим параметрам и функциям, характеризующим состояние системы, изменение энергии Гиббса в результате любого процесса определяется только конечным и начальным состоянием системы, независимо от пути процесса:  $\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}}$

Для полной энергетической характеристики вещества при стандартных условиях используют стандартную энергию Гиббса образования вещества  $\Delta G^\circ$ , значение которой дано в справочной литературе. Для простых веществ в термодинамически устойчивой форме стандартная энергия Гиббса их образования условно принята равной нулю. Изменение энергии Гиббса в результате химической реакции при стандартных условиях вычисляют по уравнению:

$$\Delta G_p^\circ = \sum \nu_j \Delta G_j^\circ(Y_j) - \sum \nu_i \Delta G_i^\circ(X_i)$$

где  $\Delta G_p^\circ(Y_j)$ ,  $\Delta G_p^\circ(X_i)$  - стандартные энергии Гиббса продуктов реакции  $Y_j$  и исходных веществ  $X_i$ ;  $\nu_j$  и  $\nu_i$  - соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Изменение энергии Гиббса для биохимических процессов в условиях, отличных от стандартных, можно рассчитать на основе экспериментальных значений  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для этих процессов по уравнению:

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

где  $\Delta H$  - характеризует полное изменение энергии системы при  $p$ ,  $T = \text{const}$  и отражает стремление системы к минимуму энергии;  $T\Delta S$  - характеризует ту часть энергии, которую нельзя превратить в работу, и отражает стремление системы к максимуму неупорядоченности;  $\Delta G$  - характеризует ту часть энергии, которую можно превратить в работу, и является термодинами-

ческим критерием возможности самопроизвольного протекания любых процессов при  $p, T = \text{const}$ .

Второй закон термодинамики для любых систем формулируется следующим образом:

В системе при постоянной температуре и давлении самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, в результате которых энергия Гиббса уменьшается, т. е.  $\Delta G_{\text{кон}} < \Delta G_{\text{нач}}$ , или  $\Delta G < 0$ .

Таким образом, в соответствии со вторым законом термодинамики самопроизвольно ( $\Delta G_p < 0$ ) протекают все экзотермические реакции ( $\Delta H_p < 0$ ) при любой температуре, если они сопровождаются увеличением энтропии ( $\Delta S_p > 0$ ). Эндотермические реакции ( $\Delta H_p > 0$ ), сопровождающиеся уменьшением энтропии ( $\Delta S_p < 0$ ), не могут протекать самопроизвольно при любой температуре, так как в этих случаях  $\Delta G_p > 0$ .

Биохимические реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса, называют *экзэргоническими реакциями*, они могут совершаться самопроизвольно. Если в течение экзэргонической реакции энергия Гиббса только понижается, то такая реакция протекает в данных условиях самопроизвольно и необратимо. *Эндэргонические реакции* требуют подвода энергии, так как  $\Delta G_p > 0$ .

## **6. Биохимические аспекты основных принципов термодинамики. Сопряженные реакции**

Главная особенность протекания обратимых биохимических реакций заключается в стремлении достичь динамического равновесия, так как это состояние возникает и поддерживается вследствие протекания реакций в двух противоположных направлениях с одинаковыми скоростями  $v = v$ . Такое состояние называется химическим равновесием. Рассмотрим, как изменяется энергия Гиббса системы, в которой устанавливается химическое равновесие. В этом случае изменение энергии Гиббса в системе характеризуется наличием минимума, который соответствует состоянию химического равновесия. К этому равновесному состоянию возможен подход как со стороны исходных веществ ( $\Delta G < 0$ ), так и со стороны продуктов реакции ( $\Delta G < 0$ ).

Таким образом, в случае протекания обратимых реакций система самопроизвольно приходит к состоянию химического равновесия, из которого она без внешнего воздействия не может выйти, поскольку это требует увеличения энергии Гиббса.

*Химическое и биохимическое равновесное состояние системы характеризуется:*

- 1) равенством скоростей прямой и обратной реакций ( $v = v$ );
- 2) энергетической выгодностью ( $G = \text{min}$ );
- 3) отсутствием изменений величин параметров и функций состояния системы: концентрации реагентов ( $\Delta c_i = 0$ ), энтальпии ( $\Delta H = 0$ ), энтропии ( $\Delta S = 0$ ) и энергии Гиббса ( $\Delta G = 0$ ).

Поскольку в состоянии химического равновесия система достигает минимально возможного значения энергии Гиббса, то реакция, которая приводит в данных условиях к состоянию равновесия, всегда протекает самопроизвольно. Благодаря этой особенности обратимых процессов большинство биохимических реакций, протекающих в организме, обратимы.

Другая особенность биохимических процессов, протекающих в организме, заключается в их многостадийности, так как вероятность обратимого протекания отдельной стадии значительно выше, чем всего процесса в целом. Это объясняется тем, что разница между величинами  $G_{\text{нач}}$  и  $G_{\text{кон}}$  для каждой отдельной стадии обычно невелика ( $|\Delta G_p| \leq 10$  кДж/моль). Обратимость отдельных стадий биохимических процессов позволяет живому организму легко регулировать синтез тех или иных соединений в зависимости от потребности и тем самым поддерживать стационарное состояние.

Стационарное состояние для живого организма характеризуется постоянством его термодинамических величин и неизменностью во времени скоростей поступления и удаления веществ и энергии. Несмотря на постоянство термодинамических величин, они не имеют равновесных значений в этом состоянии. Биологическое развитие организма возможно только в системе, находящейся в стационарном состоянии, но далеком от равновесия. Именно стационарное неравновесное состояние живой материи позволяет ей оптимизировать свои характеристики и

эволюционировать во времени. Термодинамическая особенность стационарного состояния открытых систем впервые сформулирована И. Р. Пригожиным (1946).

***В открытой системе в стационарном состоянии прирост энтропии в единицу времени  $\Delta S/\Delta\tau$  принимает минимальное положительное значение для данных условий, т. е.  $\Delta S/\Delta\tau \rightarrow \min$ .***

Поскольку энтропия является мерой деградации, или рассеяния энергии, принцип Пригожина приводит к важнейшему заключению: при стационарном состоянии рассеяние энергии Гиббса открытой системой оказывается минимальным.

### 8. Понятие о гомеостазе

Термодинамические особенности открытых систем, характерные для живого организма, объясняют его устойчивость, позволяющую ему в течение многих лет сохранять определенный уровень работоспособности, а также относительное постоянство внутренней среды, называемое в биологии *гомеостазом*.

**Гомеостаз** - относительное динамическое постоянство состава и свойств внутренней среды организма, обуславливающее устойчивость его физиологических функций.

В формировании и поддержании состояния гомеостаза большую роль играет обратимость большинства биохимических процессов. Эти процессы всегда протекают самопроизвольно в направлении достижения равновесия, но, как правило, в организме они его не достигают, а только приводят к достижению необходимого соотношения между конечными и исходными продуктами реакции, протекающей самопроизвольно при данных условиях. Это происходит или за счет использования продуктов реакции, протекающей самопроизвольно, в других процессах, или за счет изменения условий в данной системе. Так, система, приближающаяся к химическому равновесию, переносится организмом в другие условия, при которых к состоянию химического равновесия приводит обратная реакция.

Таким образом, организм использует в своей жизнедеятельности обратимые биохимические процессы и их стремление к состоянию химического равновесия, но не допускает наступления устойчивого во времени химического равновесия, так как это состояние приведет к гибели организма. В то же время состояние гомеостаза поддерживается за счет баланса, т. е. необходимого соотношения между компонентами с противоположными (антагонистическими) свойствами. Так, в основе гомеостаза организма находятся **следующие химические и физико-химические балансы**: кислотно-основной, окислительно-восстановительный, металло-лигандный, гидрофильно-липофильный, водно-электролитный. В современной литературе понятия "баланс" и "гомеостаз" часто используются как синонимы.

Основные положения, следующие из законов термодинамики:

- развитие системы происходит под влиянием двух тенденций - стремления к минимуму энергии и к максимуму энтропии;
- экзэргонические реакции в организме протекают самопроизвольно, так как  $\Delta G_p < 0$ ;
- эндэргонические реакции требуют подвода энергии, так как  $\Delta G_p > 0$ ;
- состояние равновесия в обратимых процессах с позиции термодинамики характеризуется  $\Delta G = 0$  и является энергетически самым выгодным, так как  $G = \min$ ;
- биологические системы в стационарном состоянии характеризуются  $\Delta S/\Delta\tau \rightarrow \min$ , а в соответствии с законом сохранения  $S + I = \text{const}$  для живых систем должна быть справедлива закономерность  $\Delta I/\Delta\tau \rightarrow \text{max}$  (в пределах соблюдения приведенного закона сохранения). При этом биологические системы организма далеки от состояния равновесия, что позволяет им оптимизировать свои характеристики и эволюционировать во времени.



## ЛЕКЦИЯ №3 “Растворы: состав и их коллигативные свойства”.

План:

1. Основные понятия. Растворимость.
2. Количественный состав растворов. Типы концентраций.
3. Коллигативные свойства.

### 1. Основные понятия. Растворимость.

В основном реакции в природе происходят в растворах, которые имеют различный состав и структуру. Растворы являются особым видом смесей химических веществ. Основные признаки растворов – это однородность и устойчивость во времени.

Истинные растворы – гомогенные, термодинамические, устойчивые системы, которые состоят из растворённого вещества и растворителя, а также продуктов их взаимодействия. Раствор всегда состоит из 2-х и более компонентов.

Растворитель – это компонент, фазовое состояние которого не изменяется при растворении. Основным растворителем – это вода.

По отношению к воде различают гидрофильные и гидрофобные вещества.

По агрегатному состоянию растворы классифицируются на:

- газообразные; • жидкие; • твёрдые.

По качественному составу растворы подразделяются на:

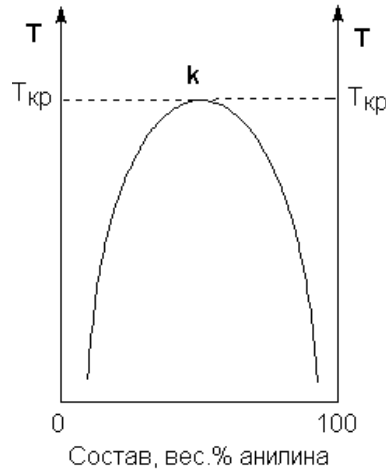
- концентрированные, разбавленные;
- насыщенные -равновесные, термодинамические, малоустойчивые системы, характеризующиеся максимальным (предельным) растворением вещества без образования осадка;
- перенасыщенные (растворённое вещество выпадает в осадок);
- ненасыщенные (вещество ещё может раствориться).

**Растворимость** – это способность веществ растворяться друг в друге, количественно характеризуется коэффициентом растворимости ( $k$  или  $p$ ) – это масса растворённого вещества, приходящаяся на 100 или 1000г растворителя, в насыщенном растворе при определённой температуре.

Растворение начинается с того, что молекулы растворителя «прокладывают себе путь» между молекулами растворяемого вещества. Это может происходить только в том случае, если силы притяжения между молекулами растворителя, с одной стороны, растворителя и растворяемого вещества – с другой, примерно одинаковы. Отсюда следует правило растворимости: *подобное растворяется в подобном* (имеется в виду «подобное» по полярности). Вода и бензин не смешиваются, поскольку полярные молекулы воды сильно притягиваются друг к другу, и молекулы углеводорода не могут проникнуть между ними. В то же время бензин легко смешивается с тетрахлоридом углерода, причем и тот, и другой служат хорошими растворителями для многих нерастворимых в воде неполярных веществ, таких, как жиры или парафины. Вода, в свою очередь, растворяет большинство ионных веществ, например, поваренную соль или питьевую соду (гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$ ), а также полярные неионные соединения, такие, как спирт, сахар (молекула которого содержит множество ОН-групп), крахмал и витамин С. Ни одно из этих веществ не растворяется ни в бензине, ни в других углеводородах.

Взаимная растворимость жидкостей. В зависимости от природы жидкости могут смешиваться в любых соотношениях (в этом случае говорят о неограниченной взаимной растворимости), быть практически нерастворимыми друг в друге либо обладать ограниченной растворимостью. Рассмотрим последний случай на примере системы анилин – вода. Если смешать примерно равные количества воды и анилина, система будет состоять из двух слоев жидкости; верхний слой – раствор анилина в воде, нижний – раствор воды в анилине. Для каждой температуры оба раствора имеют строго определенный равновесный состав, не зависящий от количества каждого из компонентов. Зависимость концентрации растворов от температуры принято изображать графически с помощью диаграммы взаимной растворимости. Эта диаграмма для системы анилин-вода приведена на рис. 1. Область под кривой – это область расслаивания жидкостей. По-

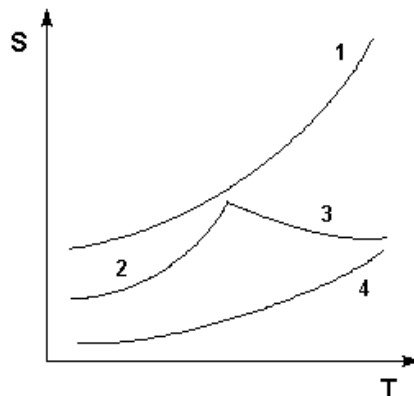
вышение температуры приводит к увеличению концентрации каждого из растворов (увеличению взаимной растворимости), и при некоторой температуре, называемой критической температурой расслоения ( $T_{кр}$  на рис. 1) взаимная растворимость воды и анилина становится неограниченной. Система анилин – вода относится к т.н. системам с верхней критической температурой расслоения; существуют также и системы, для которых повышение температуры приводит к уменьшению взаимной растворимости компонентов.



**Рис.1** Диаграмма растворимости системы анилин – вода

Растворимость твердых веществ в жидкостях определяется природой веществ и, как правило, существенно зависит от температуры; сведения о растворимости твердых тел целиком основаны на опытных данных. Качественным обобщением экспериментальных данных по растворимости является принцип "подобное в подобном": полярные растворители хорошо растворяют полярные вещества и плохо – неполярные, и наоборот. При растворении ионных соединений в воде или других полярных растворителях ионы «вытягиваются» из кристаллической решетки силами притяжения молекул растворителя, при этом они сольватируются, т.е. более или менее прочно связываются с молекулами растворителя (в уравнении это не отражено), так что, например, ионы натрия находятся в виде  $Na^+(H_2O)_x$ . Хорошо растворимый в воде газ хлороводород тоже диссоциирует на ионы водорода и хлорид-ионы. Молекулы воды притягивают ионы водорода, и образуются ионы гидроксония  $H_3O^+$ . Менее полярные соединения (спирты или сахара и т.п.) в воде почти не диссоциируют. Иногда вещество начинает растворяться в результате химической реакции, которая изменяет его свойства. Так, мрамор (или известняк  $CaCO_3$ ) в чистой воде практически нерастворим, но растворяется в воде подкисленной.

Зависимость растворимости  $S$  от температуры обычно изображают графически в виде кривых растворимости (рис..2). Поскольку теплота растворения твердых веществ в жидкостях может быть как положительной, так и отрицательной, растворимость при увеличении температуры может увеличиваться либо уменьшаться.



**Рис. 2.** Кривые растворимости некоторых солей в воде.  
1 –  $KNO_3$ , 2 –  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ , 3 –  $Na_2SO_4$ , 4 –  $Ba(NO_3)_2$

Растворимость жидкостей и твердых веществ обычно увеличивается при повышении температуры, поскольку при этом возрастает энергия движения (кинетическая энергия) молекул и уменьшается их взаимное притяжение. Изменение давления мало влияет на растворимость, так как объем при растворении меняется незначительно. Гораздо больше давление влияет на растворимость газов. Газ лучше растворяется при увеличении давления, под действием которого часть его молекул переходит в раствор. При повышении температуры растворимость газов снижается – кинетическая энергия молекул возрастает, они быстрее движутся и легче «вырываются» из растворителя.

Молекулы некоторых твердых веществ настолько прочно связаны друг с другом, что эти вещества не растворяются ни в одном растворителе, за исключением тех, с которыми взаимодействуют химически. В качестве примеров можно привести алмаз, графит, стекло и песок.

## 2. Количественный состав растворов. Типы концентраций

Свойства растворов определяются качественным и количественным составом раствора. Содержание компонентов в растворе может непрерывно изменяться в некоторых пределах. Количественной характеристикой растворов является концентрация.

**Концентрация** – это количество растворенного вещества, содержащееся в единице массы или объеме раствора. Ее можно выразить в таких единицах, как, например, г/л (число граммов вещества в литре раствора).

**Массовая доля вещества ( $\omega$ )** – отношение массы данного вещества  $m(x)$  в растворе к массе всего раствора  $m$ :

$$\omega(x) = m(x) / m(\text{р-ра}).$$

Массовая доля – безразмерная величина. Ее выражают в долях от единицы или в процентах.

**Объемная доля вещества ( $\varphi$ )** выражается в долях единицы или % и численно равна отношению объема жидкого или газообразного вещества к общему объему раствора или смеси.

$$\varphi(x) = V(x) / V(\text{р-ра}).$$

Иногда концентрацию измеряют в процентах. При этом необходимо указывать, какие проценты имеются в виду: весовые или объемные. Например, 10%-ный раствор спирта в воде – это раствор, содержащий 10 объемов спирта и 90 объемов воды (объемные проценты 10%), а 10%-ный раствор хлорида натрия в воде – раствор, в котором на 10 массовых единиц вещества приходится 90 массовых единиц воды (массовые проценты).

**Молярная доля растворенного вещества ( $\chi$ )** численно равна отношению химического количества растворенного вещества к суммарному числу моль всех компонентов раствора или смеси.

$$\chi(x) = n(x) / \sum n_i.$$

**Молярная концентрация  $C(x)$**  показывает химическое количество растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в моль/л:

$$C(x) = n(x) / V(\text{р-ра}).$$

Так, децимолярный (сокращенно 0,1 М) раствор хлорида натрия содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1 л раствора.

**Моляльность раствора ( $b$ )** – это число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Так, 0,1-моляльный раствор хлорида натрия в воде содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1000 г H<sub>2</sub>O. Эта единица используется реже, чем молярность.

$$b(x) = n(x) / m(\text{р-ля}).$$

**Молярная концентрация эквивалента  $C(1/z(x))$**  (нормальность) показывает химическое количество эквивалента растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в моль/л:

$$C(1/z(x)) = n(1/z(x)) / V(\text{р-ра}).$$

Для систем, в которые входят кислоты, основания и соли, эквивалент – это количество вещества, которое расходуется при взаимодействии с 1 моль ионов водорода H<sup>+</sup>.

### 3. Коллигативные свойства.

Разбавленные растворы характеризуются отсутствием взаимодействия между частицами растворенного вещества. Поэтому свойства разбавленных растворов не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от числа частиц в единице объема раствора, т. е. от их концентрации.

**Коллигативными свойствами** называются свойства растворов, не зависящие от природы частиц растворенного вещества, а зависящие только от концентрации частиц в растворе.

Коллигативными свойствами разбавленных растворов являются:

- скорость диффузии;
- осмотическое давление;
- давление насыщенного пара растворителя над раствором;
- температура кристаллизации (замерзания) раствора;
- температура кипения раствора.

Очевидно, что если на концентрированный водный раствор какого-нибудь вещества осторожно налить воду так, чтобы не произошло перемешивания, то через некоторое время обязательно произойдет выравнивание концентрации вещества по всему объему системы вследствие диффузии.

**Диффузией** в растворе называется самопроизвольный направленный процесс переноса частиц растворенного вещества и растворителя, который осуществляется при наличии градиента концентрации растворенного вещества и приводит к выравниванию концентрации этого вещества по всему объему раствора.

Причиной диффузии, с позиции термодинамики, является стремление системы к максимуму энтропии. Несмотря на хаотический характер теплового движения частиц в системе, диффузия частиц как результат этого движения всегда направлена от большей концентрации к меньшей. Направленный характер диффузия имеет до тех пор, пока есть различия в концентрации частиц в отдельных частях системы. После выравнивания концентрации частиц происходит выравнивание и скоростей их диффузии в разных направлениях.

Количество вещества, переносимого за счет диффузии через единичную площадь поверхности в единицу времени, называется скоростью диффузии. Скорость диффузии прямо пропорциональна температуре и разности концентраций по обе стороны поверхности, через которую осуществляется диффузия. В то же время скорость диффузии обратно пропорциональна вязкости среды и размеру частиц.

#### Осмоз

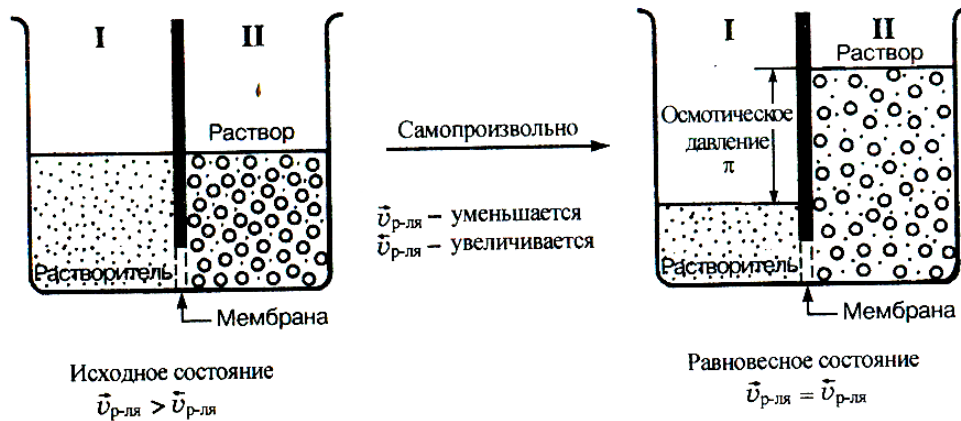
Рассмотрим случай, когда на пути диффузии частиц растворенного вещества и растворителя находится мембрана с избирательной проницаемостью, через которую свободно проходят молекулы растворителя, а молекулы растворенного вещества практически не проходят. Лучшей избирательной проницаемостью обладают мембраны, изготовленные из природных тканей животного и растительного происхождения (стенки кишок и мочевого пузыря, различные растительные ткани).

**Осмозом** называется самопроизвольная диффузия молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью.

В начальный момент при осмосе скорости диффузии молекул растворителя через мембрану от растворителя к раствору ( $v_{p-ля}$ ) и от раствора к растворителю ( $v_{p-ля}$ ) будут различными ( $v_{p-ля} > v_{p-ля}$ ) вследствие:

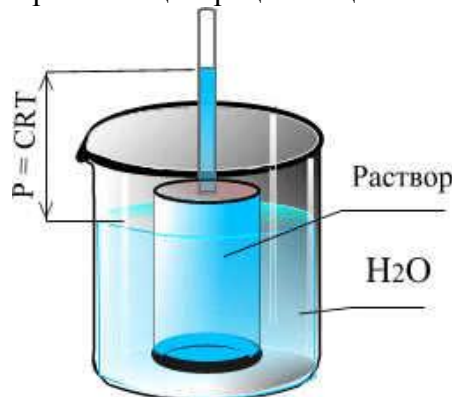
- неодинаковой концентрации растворителя в разделенных частях системы,  $c^I_{p-ля} > c^II_{p-ля}$ ;
- большей площади поверхности мембраны, свободной от частиц растворенного вещества со стороны чистого растворителя  $v$ , чем со стороны раствора  $s$ , где часть поверхности мембраны занята частицами растворенного вещества, т. е.  $s^I > s^II$ ;
- большей подвижности молекул растворителя в чистом растворителе, чем в растворе, где есть межмолекулярное взаимодействие между веществом и растворителем, уменьшающее подвижность молекул растворителя.

Из-за этих различий через некоторое время, вследствие уменьшения разности концентрации растворителя в разделенных частях системы и появления избыточного гидростатического давления со стороны раствора, скорости диффузии растворителя будут изменяться по-разному:  $v_{р-ля}$  - уменьшаться, а  $v_{р-ля}$  – увеличиваться (рис.3). Это обстоятельство обязательно приведет к наступлению в системе состояния динамического физико-химического равновесия, характеризующегося равенством скоростей диффузии молекул растворителя через мембрану  $v_{р-ля} = v_{р-ля}$ . Появляющееся избыточное гидростатическое давление в системе является следствием осмоса, поэтому это давление называется осмотическим.



**Рис. 3. Осмос в системе растворитель-раствор, разделенные мембраной с избирательной проницаемостью**

**Осмотическим давлением ( $\pi$ )** называют избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного проникновения молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью. В. Пфеффер и Я. Вант-Гофф, изучая количественную зависимость осмотического давления от внешних факторов (рис.4), установили, что оно подчиняется объединенному газовому **закону Менделеева - Клапейрона:  $\pi = cRT$** , где  $c$  - молярная концентрация вещества в растворе, моль/л.



**Рис. 4. Прибор для определения осмотического давления**

Из этого уравнения видно, что осмотическое давление не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от числа частиц в растворе и от температуры. Однако это уравнение справедливо только для растворов, в которых отсутствует взаимодействие частиц, т. е. для идеальных растворов. В реальных растворах имеют место межмолекулярные взаимодействия между молекулами вещества и растворителя, которые могут приводить или к диссоциации молекул растворенного вещества на ионы, или к ассоциации молекул растворенного вещества с образованием из них ассоциатов. Диссоциация молекул вещества в водном растворе характерна для электролитов. В результате диссоциации число частиц в растворе увеличивается. Ассоциация наблюдается, если молекулы вещества лучше взаимодействуют между собой, чем с молекулами растворителя. В результате ассоциации число частиц в растворе уменьшается.

Для учета межмолекулярных взаимодействий в реальных растворах Вант-Гофф предложил использовать *изотонический коэффициент  $i$* .

Для молекул растворенного вещества физический смысл изотонического коэффициента:

$$i = \frac{\text{число частиц растворенного вещества}}{\text{число частиц исходного вещества}}$$

Для растворов неэлектролитов, молекулы которых не диссоциируют и мало склонны к ассоциации,  $i = 1$ .

Для водных растворов электролитов вследствие диссоциации  $i > 1$ , причем максимальное его значение ( $i_{\max}$ ) для данного электролита равно числу ионов в его молекуле:

$$i_{\max} \quad \text{NaCl} \quad \text{CaCl}_2 \quad \text{Na}_3\text{PO}_4 \quad \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$$

$$2 \quad 3 \quad 4 \quad 5$$

Для растворов, в которых вещество находится в виде ассоциатов,  $i < 1$ , что характерно для коллоидных растворов. Для растворов белков и высокомолекулярных веществ величина  $i$  зависит от концентрации и природы этих веществ

С учетом межмолекулярных взаимодействий осмотическое давление для реальных растворов равно:

$$\pi = i cRT, \text{ причем } i = 1 \text{ для неэлектролитов}$$

$$i > 1 \text{ для электролитов}$$

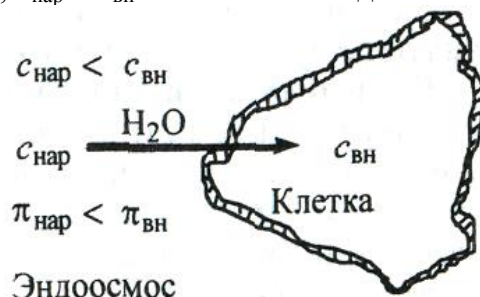
$$i < 1 \text{ для веществ, склонных к ассоциации}$$

Это уравнение правильно отражает наблюдаемое в эксперименте осмотическое давление растворов с одинаковой массовой долей вещества, но с различной природой и состоянием растворенного вещества в растворе.

При осмосе молекулы растворителя преимущественно движутся через мембрану в том направлении, где концентрация частиц вещества больше, а концентрация растворителя меньше. Другими словами, в результате осмоса происходит всасывание растворителя в ту часть системы, где концентрация частиц вещества больше. Если осмотическое давление у растворов одинаковое, то они называются изотоническими и между ними происходит подлинно равновесный обмен растворителем. В случае контакта двух растворов с разным осмотическим давлением гипертоническим раствором называется тот, у которого осмотическое давление больше, а гипотоническим - раствор с меньшим осмотическим давлением. Гипертонический раствор всасывает растворитель из гипотонического раствора, стремясь выровнять концентрации вещества путем перераспределения растворителя между контактирующими растворами.

**Осмотическая ячейка** - это система, отделенная от окружающей среды мембраной с избирательной проницаемостью. Все клетки живых существ являются осмотическими ячейками, которые способны всасывать растворитель из окружающей среды или, наоборот, его отдавать, в зависимости от концентраций растворов, разделенных мембраной.

**Эндоосмос** - движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды. Условие эндоосмоса:  $c_{\text{нар}} < c_{\text{вн}}$  ( $\pi_{\text{нар}} < \pi_{\text{вн}}$ ), где  $c_{\text{нар}}$  и  $c_{\text{вн}}$  - концентрации вещества в наружном растворе и во внутреннем растворе ячейки;  $\pi_{\text{нар}}$  и  $\pi_{\text{вн}}$  - осмотические давления соответствующих растворов.

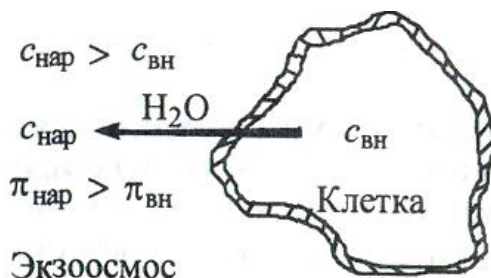


В результате эндоосмоса вода диффундирует в клетку, происходит набухание клетки с появлением напряженного состояния клетки называемого **тургор**. В растительном мире тургор помогает растению сохранять вертикальное положение и определенную форму.

Если разница в концентрациях наружного и внутреннего раствора достаточно велика, а прочность оболочки клетки небольшая то эндоосмос приводит к разрушению клеточной мем-

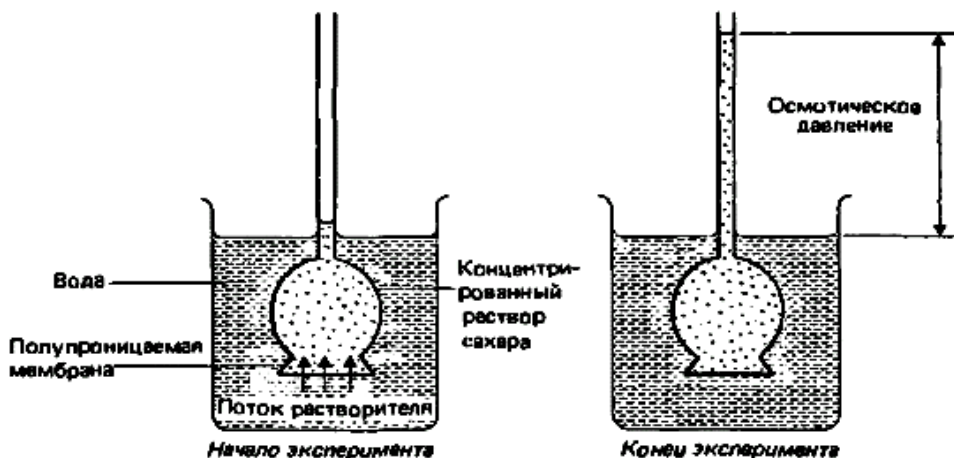
браны и *лизису* клетки. Именно эндоосмос является причиной *гемолиза* эритроцитов крови с выделением гемоглобина в плазму. Эндоосмос происходит, если клетка оказывается в гипотоническом растворе.

**Экзоосмос** – движение растворителя из осмотической ячейки в окружающую среду. Условие экзоосмоса:  $c_{нар} > c_{вн}$  ( $\pi_{нар} > \pi_{вн}$ ). В результате экзоосмоса вода диффундирует из клетки в плазму и происходит сжатие и сморщивание оболочки клетки, называемое *плазмолизом*. Экзоосмос имеет место если клетка оказывается в гипертонической среде. Явление экзоосмоса наблюдается, например, при посыпании ягод или фруктов сахаром, а овощей, мяса или рыбы - солью. При этом происходит консервирование продуктов питания благодаря уничтожению микроорганизмов вследствие их плазмолиза.



Осмос является одной из причин обуславливающих поступление воды и растворенных в ней веществ из почвы по стеблю или стволу растения к листьям, так как  $\pi_{почвы} < \pi_{корней} < \pi_{листьев}$ . Осмотическое давление растительных клеток колеблется от 5 до 20 ат, а у растений пустынь достигает даже 70 ат. Особенностью высших животных и человека является постоянство осмотического давления во многих физиологических системах и прежде всего в системе кровообращения. Постоянство осмотического давления называется *изоосмией*. Осмотическое давление человека довольно постоянно и составляет 740 - 780 кПа (7,4-7,8 ат) при 37 °С. Оно обусловлено главным образом присутствием в крови катионов и анионов неорганических солей и в меньшей степени - наличием коллоидных частиц и белков. Присутствие в плазме крови форменных элементов (эритроцитов, лейкоцитов, тромбоцитов и кровяных пластинок) почти не влияет на осмотическое давление. Постоянство осмотического давления в крови регулируется выделением паров воды при дыхании, работой почек, выделением пота и т. д.

Следует иметь в виду, что распределение и перераспределение воды в организме происходит и по другим более специфическим механизмам, но осмос играет в этих процессах ведущую роль, а значит, он играет ведущую роль и в поддержании гомеостаза. Определение понижения температуры замерзания или кипения раствора позволяет решать целый ряд вопросов, касающихся свойств данного раствора и растворенного вещества. Метод исследования, основанный на измерении температуры замерзания растворов, называется криоскопическим методом или криоскопией, а метод, основанный на измерении температуры кипения растворов получил название эбуллископического метода или эбуллиоскопии (рис. 5).



**Рис. 5.** Эксперимент, показывающий действие осмотического давления.

При приготовлении физиологических растворов необходимо учитывать их осмотические свойства, поэтому их концентрацию выражают через осмолярную концентрацию (осмолярность).

**Осмолярная концентрация** - суммарное молярное количество всех кинетически активных, т. е. способных к самостоятельному движению, частиц, содержащихся в 1 литре раствора, независимо от их формы, размера и природы. Осмолярная концентрация раствора связана с его молярной концентрацией через изотонический коэффициент  $c_{осм} = ic(X)$ .

Осмоз имеет большое значение в жизнедеятельности человека, животных и растительных организмов. Как известно, все биологические ткани состоят из клеток, внутри которых находится жидкость (цитоплазма), представляющая собой раствор различных веществ в  $H_2O$ . Оболочка клетки полупроницаема и через нее достаточно свободно проходит вода. Ионы электролитов и молекулы других веществ оболочка пропускает строго избирательно. Снаружи клетки омываются межклеточной жидкостью, тоже представляющей собой водный раствор. Причем концентрация растворенных веществ внутри клеток больше чем в межклеточной жидкости. Вследствие осмоса наблюдается переход растворителя из внешней среды в клетку, что вызывает ее частичное набухание или тургор. При этом клетка приобретает соответствующую упругость и эластичность. Тургор способствует сохранению определенной формы органов у животных организмов, стеблей и листьев у растений. В срезанных растениях в результате испарения воды объем меж- и внутриклеточной жидкости уменьшается, снижается осмотическое давление, упругость клеток понижается и растение вянет. Увлажнение растений, помещение их в воду вызывает осмос и снова сообщает тканям упругость.

Кровь, лимфа, тканевые жидкости человека представляют собой водные растворы молекул и ионов многих веществ и обладают вследствие этого определенным осмотическим давлением. Причем на протяжении всей жизни организма биологические жидкости сохраняют свое давление на постоянном уровне независимо от состояния внешней среды. Это явление называется иначе изоосмией человеческого организма и является составной частью более общего процесса - гомеостаза или постоянства ряда физико-химических показателей внутренней среды человека в изменяющихся внешних условиях.

Изоосмия особенно присуща таким биологическим жидкостям как кровь и лимфа. Так осмотическое давление крови у человека практически постоянно и при  $37^{\circ}C$  изменяется в пределах 740-780 кПа (т.е., почти в 8 раз больше атмосферного). Осмотическое давление крови у разных живых организмов неодинаково. Так у лягушек оно ниже, чем у человека, а у некоторых морских животных, наоборот, больше.

При изменении осмотического давления крови организм стремится восстановить его, удалив из крови избыточное количество растворенных частиц (если давление повышается) или, наоборот, увеличивая число кинетически активных частиц (если давление понижается). Основную роль в регуляции осмотического давления крови играют почки. В меньшей степени в сохранении изоосмии участвуют ткани печени и подкожной клетчатки. Они способны накапливать избыточные количества солей. При поражении почек вклад подкожной клетчатки в поддержание осмотического давления резко увеличивается. Содержание солей в ее клетках возрастает, что приводит вследствие осмоса к значительному увеличению объема клеток и появлению отеков. Изоосмия регулируется, прежде всего, центральной нервной системой и деятельностью желез внутренней секреции.

Отклонение осмотического давления крови от нормы вызывает болезненное состояние. Так при его понижении наблюдается рвота, судороги, затемнение сознания. Повышение осмотического давления сопровождается отечностью, нарушением сердечной деятельности.

В некоторых случаях изменение осмотического давления в ограниченных участках тканей могут быть довольно большими. Так при локальных воспалительных процессах белковые молекулы в клетках распадаются на массу более мелких фрагментов, увеличивая тем самым число растворенных частиц в них. Вода из окружающих тканей и сосудов устремляется в эти клетки и значительно увеличивает их объем. При этом в районе воспалительного очага возникает опухоль. При ее разрезе или проколе гнойная жидкость вытекает из нее под большим давлением.



Растворы, осмотическое давление которых равно осмотическому давлению раствора принятого за стандарт, называются изотоническими. В медицине осмотическое давление растворов сравнивают с осмотическим давлением крови. Изотоническими по отношению к крови являются 0,9% (0,15 М) раствор NaCl и 4,5-5% раствор глюкозы. В этих растворах концентрация частиц растворенного вещества такая же, как и в плазме крови. Отличие состоит лишь в том, что в состав крови входит не только NaCl или глюкоза, но и целый ряд других веществ. Их суммарная концентрация носит название осмолярности (изотонической концентрации) и представляет собой химическое количество всех кинетически активных частиц, содержащихся в 1 литре плазмы крови. Осмолярная концентрация крови у человека составляет 0,287-0,303 моль/л.

Изотонические растворы NaCl и глюкозы называют часто физиологическими растворами. Хотя в настоящее время этот термин для них признан неудачным, т.к. строго говоря, истинным физиологическим раствором является раствор по своему количественному и качественному составу максимально приближенный к плазме крови.

Растворы, обладающие более высоким осмотическим давлением, чем плазма крови, называются гипертоническими, а растворы, имеющие более низкое давление - гипотоническими.

### Давление насыщенного пара над раствором.

Наличие в жидкости небольшой части молекул с высокой энергией и скоростью движения приводит к тому, что те из них, которые находятся на поверхности и движутся вверх, оказываются в состоянии, за счет своей кинетической энергии, преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия и выйти за пределы жидкости, перейдя в парообразное состояние. При этом энтропия системы в целом возрастает, что делает процесс испарения, несмотря на его эндотермичность, самопроизвольным. Наряду с испарением происходит обратный процесс конденсация - тоже самопроизвольный, но вследствие экзотермичности. Таким образом, устанавливается динамическое физико-химическое равновесие, при котором число молекул, переходящих в единицу времени с единицы поверхности в пар (скорость испарения  $v_{исп}$ ) равна числу молекул, возвращающихся из пара в жидкость (скорость конденсации  $v_{конд}$ ), т. е.  $v_{исп} = v_{конд}$ .

Давление пара, при котором при данной температуре в системе жидкость - пар наступает динамическое равновесие, характеризующееся равенством скоростей испарения и конденсации ( $v_{исп} = v_{конд}$ ), называется давлением насыщенного пара (рис.6).

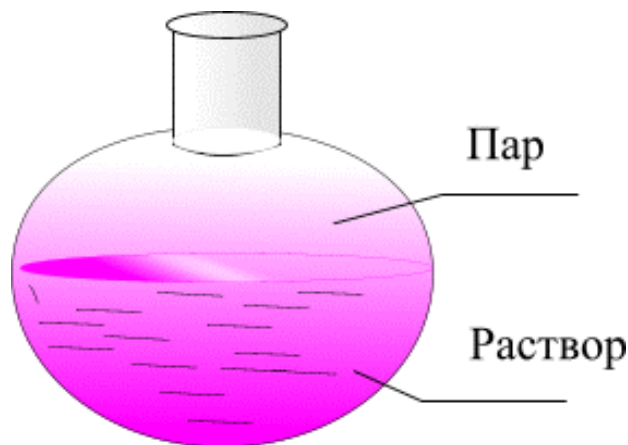
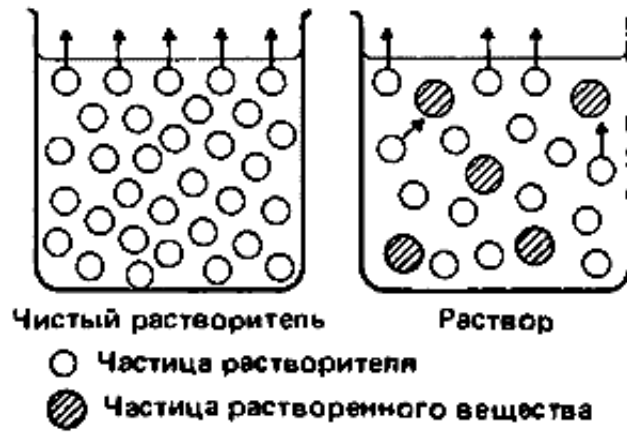


Рис.6. Схема равновесия двухфазной системы раствор - пар

Давление насыщенного пара над чистым растворителем обозначается  $p^0$ . При повышении температуры, согласно принципу Ле Шателье, давление насыщенного пара возрастает. Представим, что в насыщенную систему жидкость - пар введено нелетучее вещество, переход которого в паровую фазу исключен (рис.7).



**Рис. 7. Частицы нелетучего растворенного вещества препятствуют удалению с поверхности жидкости частиц растворителя и вследствие этого снижают давление пара.**

Растворение нелетучего вещества будет затруднять испарение растворителя вследствие:

- уменьшения подвижности молекул растворителя за счет межмолекулярного взаимодействия растворитель - вещество;
- уменьшения поверхности испарения, так как часть поверхности занята молекулами нелетучего вещества;
- уменьшения концентрации молекул растворителя в растворе.

Следовательно, произойдет смещение равновесия в сторону жидкости, а давление насыщенного пара растворителя над раствором ( $p$ ) всегда будет меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем ( $p^0$ ). Ф. Рауль (1886) сформулировал свой первый закон следующим образом. *При постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором нелетучего вещества равно молярной доле растворенного вещества:*

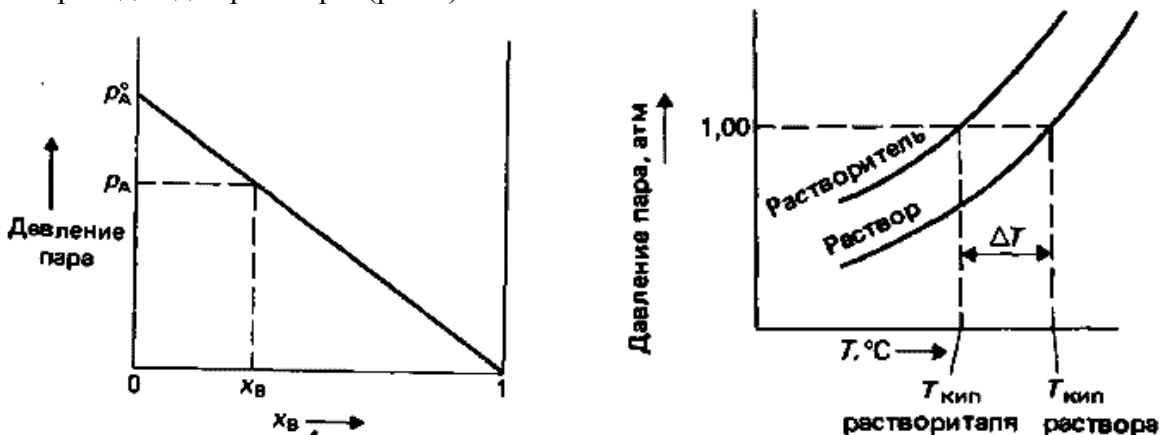
$$(p^0 - p)/p^0 = n/(n + N)$$

где  $N$  - число молей растворителя в растворе;  $n$  - число молей нелетучего вещества. Таким образом, согласно закону Рауля, для идеальных растворов понижение давления насыщенного пара растворителя не зависит от природы растворенного нелетучего вещества. Для реальных растворов, где имеют место межмолекулярные взаимодействия, в это уравнение необходимо ввести изотонический коэффициент:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = i \frac{n}{n + N}, \text{ причем } i > 1 \text{ для электронов; } i = 1 \text{ для неэлектронов; } i < 1 \text{ для веществ, склонных}$$

к ассоциации

В соответствии с закономерностями равновесных фазовых превращений понижение давления насыщенных паров растворителя над раствором обязательно должно изменить температуру фазовых переходов для растворов (рис.8).



**Рис. 8. Фазовая диаграмма давление пара состав для раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество и повышение температуры кипения раствора.**

## Температура кристаллизации (замерзания) раствора, температура кипения раствора.

Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трёх агрегатных состояниях: твёрдом, жидком и парообразном. Между этими состояниями наблюдаются сложные фазовые равновесия, которые включают обратимые взаимные превращения. Положения этих фазовых равновесий зависят от температуры и внешнего давления. Переходы жидкости в другие фазовые состояния (парообразное и твёрдое) характеризуются соответственно температурами кипения и плавления. Растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель.



Обозначив температуру замерзания растворителя через  $t_0$ , а раствора через  $t_1$ , найдем относительное понижение температуры замерзания раствора  $\Delta t_{\text{зам}} = t_0 - t_1$ . На основании полученных экспериментальных данных Рауль установил, что понижение температуры замерзания раствора пропорционально его моляльной концентрации:  $\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m$ , где  $K$  – криоскопическая постоянная растворителя;  $C_m$  – моляльная концентрация раствора, моль/1000г раств-ля.

**Криоскопическая константа (K)** – величина, показывающая, на сколько градусов одномоляльный раствор данного неэлектролита замерзает ниже, чем чистый растворитель. Криоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Для воды  $K=1,86^\circ\text{C}$ , для бензола –  $5,12^\circ\text{C}$ , для нитробензола –  $6,9^\circ\text{C}$  и т. д. Метод, основанный на измерении понижения температуры замерзания растворов, называют криоскопическим методом. Методом криоскопии можно определять молекулярные массы растворенных веществ неэлектролитов.

Из уравнения Рауля следует, что определение молярной массы растворенного вещества (неэлектролита) сводится к определению  $t_{\text{зам}}$ . Формула  $\Delta t = t_0 - t_{\text{зам.р.}} = K \cdot C_m(B) = K \cdot m_B \cdot 1000/M_B \cdot m_0$ ; где  $t_0$  – температура замерзания чистого растворителя,  $t_{\text{зам.р.}}$  – температура замерзания раствора;  $C_m(B)$  – моляльность растворенного вещества;  $m_B$  – масса растворенного вещества;  $M_B$  – молярная масса растворенного вещества;  $m_0$  – масса растворителя;  $K$  – криоскопическая постоянная (коэффициент для воды  $K=1,86$ ).

Она находит практическое применение для расчета антифризов, т. е. жидкостей с пониженной точкой замерзания и применяемых в системе охлаждения автомобилей и тракторов. Например, такой антифриз, как 55 %-ный раствор этиленгликоля в воде не замерзает даже при температуре  $-40^\circ\text{C}$ .

Закон Рауля в виде уравнения справедлив только лишь для растворов неэлектролитов. Однако свойства растворов изменяются прямо пропорционально числу растворенных частиц. Если растворяется электролит, то в результате диссоциации его на ионы общее число частиц в растворе возрастает. В связи с этим в растворах электролитов понижение давления пара, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения больше, чем в растворах неэлектролитов одной и той же моляльной концентрации. Для разбавленных растворов электролитов уравнения принимают вид  $\Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot C_m$ , где  $i$  – изотонический коэффициент Вант-Гоффа. Он показывает, во сколько раз общее число частиц в растворе (ионов и непродиссоциированных молекул) больше первоначального числа молекул электролита, внесенного в раствор. Изотонический коэффициент рассчитывают по формуле  $i = t_{\text{эксп}}/t_{\text{теор}}$ , где  $t_{\text{эксп}}$  – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное экспериментальным путем;  $t_{\text{теор}}$  – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное расчетным путем.

Определение понижения температуры замерзания или кипения раствора позволяет решать целый ряд вопросов, касающихся свойств данного раствора и растворенного вещества. Метод

исследования, основанный на измерении температуры замерзания растворов, называется криоскопическим методом или криоскопией, а метод, основанный на измерении температуры кипения растворов получил название эбуллископического метода или эбуллиоскопии (рис. 9).

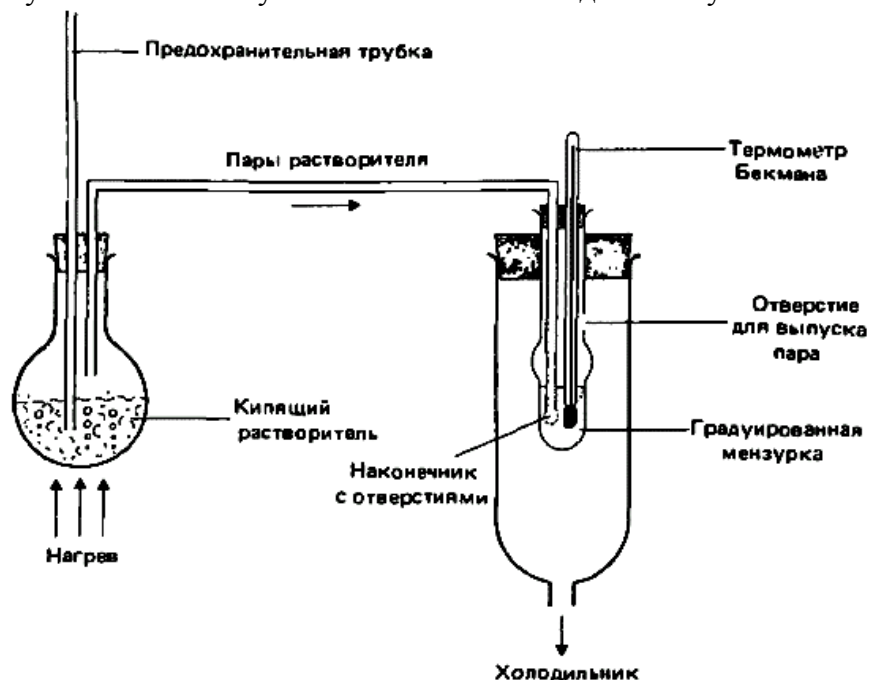


Рис. 9. Установка для определения повышения температуры кипения раствора.

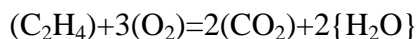
## ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### “Химическая термодинамика и термохимия.

### Растворы неэлектролитов и их коллигативные свойства”

#### Вариант 1

1. Энтальпия. Первое начало термодинамики. Тепловой эффект реакции, термохимические уравнения. Экзо- и эндотермические реакции.
2. Растворы. Истинные растворы. Классификация растворов. Привести примеры.
3. На основании  $\Delta S^{\circ}_{298}$  соответствующих веществ вычислить  $\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}}$  и определить возможность ее протекания.



Значение  $\Delta S^{\circ}_{298}$  (Дж/(моль·К)) для  $\text{O}_2=205,03$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4=219,4$ ;  $\text{CO}_2=213,6$ ;  $\text{H}_2\text{O}=69,96$ .

4. . Определить температуру кипения раствора KCl, содержащего в 1 л воды 298 г KCl. Кажущаяся степень диссоциации KCl равна 75%.
5. В 300 мл  $\text{H}_2\text{O}$  растворено 200г  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\rho=1,25 \text{ г/см}^3$ ). Выразить состав образовавшегося раствора в %, рассчитать моляльную, молярную и молярную концентрацию эквивалента.

#### Вариант 2

1. Понятие: система; гомогенные и гетерогенные системы; открытые, закрытые и изолированные системы. Внутренняя энергия системы, энтальпия.
2. Растворимость. Способы выражения состава растворов. Массовая доля. Молярная доля. Молярная концентрация. Молярная концентрация эквивалента, моляльность. Титр.
3. Рассчитайте  $\Delta S^{\circ}_{298}$  реакции разложения бертолетовой соли  
 $2\text{KClO}_3(\text{к}) \rightarrow 2\text{KCl}(\text{к}) + 3\text{O}_2(\text{г})$ ,  
 $S^{\circ}\text{KClO}_3=142,97 \text{ Дж/(моль·К)}$ ,  $S^{\circ}\text{KCl}=82,68 \text{ Дж/(моль·К)}$ ;  $S^{\circ}\text{O}_2=205,03 \text{ Дж/(моль·К)}$ .
4. Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего 17,1 г сахарозы в 250 г  $\text{H}_2\text{O}$  при  $20^{\circ}\text{C}$ . Плотность раствора считать равной  $1 \text{ г/см}^3$ .
5. Выразить состав 30% раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho=1,2191 \text{ г/см}^3$ ) в мольных долях, рассчитать моляльную, молярную и молярную концентрацию эквивалента.

### Вариант 3

1. Первый закон термодинамики. Тепловой эффект реакции, термохимические уравнения. Экзо- и эндотермические реакции.
2. Растворы неэлектролитов и их свойства. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.
3. При какой температуре наступит равновесие в системе  $\text{CH}_4(\text{г})+\text{CO}_2(\text{г})\leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г})+2\text{H}_2(\text{г})$   $\Delta H^{\circ}_{298\text{реакции}}=+247,37$  кДж/моль, если  $\Delta S^{\circ}_{298}(\text{CH}_4)=186,19$  Дж/(моль·К);  $\Delta S^{\circ}_{298}(\text{CO}_2)=213,6$  Дж/(моль·К);  $\Delta S^{\circ}_{298}(\text{H}_2)=130,6$  Дж/(моль·К);  $\Delta S^{\circ}_{298}(\text{CO})=197,4$  Дж/(моль·К).
4. Раствор, содержащий 0,05 моль сульфата алюминия в 100 г воды, замерзает при  $-4,19^{\circ}\text{C}$ . Определить кажущуюся степень диссоциации соли в растворе
5. Выразить состав 52% раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\rho=1,322$  г/см<sup>3</sup>) в мольных долях, рассчитать моляльную, молярную и молярную концентрацию эквивалента.

### Вариант 4

1. Стандартная энтальпия образования и сгорания веществ. Закон Гесса и его следствие.
2. Изотонические, гипертонические, гипотонические растворы; тургор, плазмолиз, гемолиз. Роль осмоса в биологических системах.
3. На основании расчета изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G^{\circ}_{298}$ ) определить возможность самопроизвольного протекания реакции по схеме.  
$$2\text{N}_2(\text{г})+4\text{H}_2\text{O}(\text{ж})+\text{O}_2(\text{г})=2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к})$$
$$\Delta H^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}) = -285,84\text{кДж/моль}; \quad \Delta H^{\circ}_{298}(\text{NH}_4\text{NO}_3)=-365,4 \text{кДж/моль и}$$
$$S^{\circ}_{298}(\text{Дж/моль}\cdot\text{К}) \text{ для } \text{NH}_4\text{NO}_3=151,0; \text{N}_2=191,5; \text{O}_2=205,04; \text{H}_2\text{O}=70,08.$$
4. Осмотическое давление раствора глицерина при  $18^{\circ}\text{C}$  равно  $3,039\cdot 10^5$  Па. Каково будет осмотическое давление, если температуру повысить до  $37^{\circ}\text{C}$ ?
5. Выразить состав 66% раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho=1,565$  г/см<sup>3</sup>) в мольных долях, рассчитать моляльную, молярную и молярную концентрацию эквивалента.

### Вариант 5

1. Направленность химических процессов. Энтропия – как мера неупорядоченности системы. Второй закон термодинамики.
2. Температура кипения, кристаллизация растворов. Закон Рауля. Эбуллиоскопия и криоскопия.
3. Определите  $\Delta S^{\circ}_{298}$  системы  $\text{H}_2(\text{г})+\text{S}(\text{к})=\text{H}_2\text{S}$ , если  $\Delta S^{\circ}_{298}(\text{H}_2)=130,6$  Дж/(моль·К);  $\Delta S^{\circ}_{298}(\text{S})=31,88$  Дж/(моль·К);  $\Delta S^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{S})=205,64$  Дж/(моль·К).
4. Раствор, содержащий 3 г карбамида в 25 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , замерзает при температуре –  $3,72^{\circ}\text{C}$ . Рассчитать молярную массу карбамида.
5. Выразить состав 52% раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho=1,41$  г/см<sup>3</sup>) в мольных долях, рассчитать моляльную, молярную и молярную концентрацию эквивалента.

### Методика решения типовых задач

1. Определить изменение энтропии ( $\Delta S^{\circ}$ ) в стандартных условиях для химической реакции



Энтропии веществ, участвующих в химической реакции:

Вещество	$S^{\circ}_{298}$ Дж/(моль·К)
С (графит)	5,74
$\text{H}_2$ (г)	130,6
$\text{C}_2\text{H}_6$ (г)	229,5

#### Решение

Для данной реакции  $2\text{C}(\text{графит}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$  изменение энтропии =  $\Delta S^{\circ}$  реакции =  $\sum S^{\circ}_{\text{пр.}} - \sum S^{\circ}_{\text{исх.}} = S^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6) - (2S^{\circ}(\text{с}) + 3\cdot S^{\circ}(\text{H}_2)) = 229,5 - 2\cdot 5,74 - 3\cdot 130,6 = -173,78$  Дж/моль·К.

2. При  $25^{\circ}\text{C}$  осмотическое давление раствора, содержащего 2,80 г высокомолекулярного соединения в 200 мл раствора, равно 0,7 кПа. Найти молекулярную массу растворенного вещества.

Решение. Из уравнения  $P_{осм} = 1000 \frac{m}{MV} RT$  найдем молярную массу вещества:

$$M = \frac{1000 \cdot mRT}{pV} = \frac{1000 \cdot 2,8 \cdot 8,31 \cdot 298}{700 \cdot 0,2} = 4,95 \cdot 10^4 \text{ г/моль.}$$

Относительная молекулярная масса высокомолекулярного вещества равна  $4,95 \cdot 10^4$  а. е. м.

3. Определить температуру кипения и замерзания 10%-ного раствора глюкозы.

Решение

$M(C_6H_{12}O_6) = 180$  г/моль. В 10%-ном растворе на 10 г глюкозы приходится 90 г воды.  $K(H_2O) = 1,86^\circ$ ,  $E(H_2O) = 52^\circ$ . Используя эти данные, рассчитаем  $\Delta t_{зам}$  и  $\Delta t_{кип}$ .

$$\Delta t_{зам} = 1,86 \cdot \frac{10 \cdot 1000}{90 \cdot 180} = 1,15^\circ,$$

$$\Delta t_{кип} = 0,52 \cdot \frac{10 \cdot 1000}{90 \cdot 180} = 0,32^\circ.$$

4. Сколько граммов мочевины  $(NH_2)_2CO$  следует растворить в 250 г воды, чтобы температура кипения повысилась на  $0,26^\circ C$ ? Эбуллиоскопическая константа воды –  $0,52^\circ$ .

Решение. Растворы замерзают при более низкой температуре и закипают при более высокой, чем чистый растворитель. Обозначив температуру замерзания растворителя через  $t_0$ , а раствора – через  $t_1$ , найдем относительное понижение температуры замерзания раствора  $\Delta t_{зам} = t_0 - t_1$ . На основании полученных экспериментальных данных Рауль установил, что понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения раствора пропорционально его моляльной концентрации:  $\Delta t_{зам(кип)} = K(E) \cdot C_m$ , где  $K$  – криоскопическая постоянная растворителя;  $C_m$  – моляльная концентрация раствора, моль/1000г растворителя.

$M((NH_2)_2CO) = 60$  г/моль. По закону Рауля  $\Delta t_{кип} = E \cdot m \cdot 1000 / (M((NH_2)_2CO) \cdot m(H_2O))$   
 $0,26 = 0,52 \cdot m((NH_2)_2CO) \cdot 1000 / 60 \cdot 250$ ;  $m((NH_2)_2CO) = 7,5$  г

Ответ:  $m((NH_2)_2CO) = 7,5$  г.

5. Выразить состав 20% раствора  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,140$  г/см<sup>3</sup>) в мольных долях, рассчитать моляльную, молярную и молярную концентрацию эквивалента.

Решение

Дано:

$\omega = 20\%$ ;  $\rho = 1,140$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 1$  л;

$M(H_2SO_4) = 98$  г/моль;  $M(1/2 H_2SO_4) = 49$  г/моль.

1. Найдём массу 20% раствора.

$$m = \rho \cdot V = 1,140 \cdot 1000 = 1140 \text{ г.}$$

2. Найдём массу и число моль кислоты.

$$m(H_2SO_4) = m(p-ра) \cdot \omega = 1140 \cdot 0,2 = 228 \text{ г}; n = m/M = 228/98 = 2,33 \text{ моль.}$$

3. Найдём массу и число моль воды.

$$m(H_2O) = 1140 - 228 = 912 \text{ г}; n = 912/18 = 50,67 \text{ моль.}$$

4. Найдём молярную долю  $\chi$ .

$$\chi(x) = n(x) / \sum n_i \quad \chi(H_2SO_4) = 2,33/53 = 0,044.$$

5. Найдём молярную концентрацию.

$$C(x) = n(x) / V(p-ра). \quad C(H_2SO_4) = 2,33/1 \text{ л} = 2,33 \text{ моль/л.}$$

6. Найдём молярную концентрацию эквивалента

$$C(1/z(x)) = n(1/z(x)) / V(p-ра).$$

$$C(1/2 H_2SO_4) = 2 \cdot 2,33/1 \text{ л} = 4,66 \text{ моль/л.}$$

7. Найдём моляльность раствора.

$$b(x) = n(x) / m(p-ля) \quad b(H_2SO_4) = 2,33 \cdot 1000 / 912 = 2,55 \text{ моль/1000г-ля.}$$

8. Найдём объём заданного раствора, необходимого для приготовления 500 мл 0,1 М раствора.

$$m(H_2SO_4) = C \cdot M \cdot V = 0,1 \cdot 98 \cdot 0,5 = 4,9 \text{ г } H_2SO_4.$$

$$m(p-ра) = 4,9 / 0,2 = 24,5 \text{ г} \quad V = m / \rho = 24,5 / 1,140 = 21,5 \text{ мл.}$$

# “ЭЛЕКТРОЛИТЫ. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ ”

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Растворы электролитов. Ионные реакции.
2. Электролитическая диссоциация. Изотонический коэффициент.
3. Диссоциация электролитов с различным характером его химических связей.
4. Степень диссоциации и факторы, влияющие на нее. Типы электролитов.
5. Слабые электролиты. Равновесие в растворах слабых электролитов. Константа диссоциации. Закон разведения Оствальда.
6. Ионное равновесие. Образование осадка. Произведение растворимости.
7. Ионное произведение воды. Водородный показатель и способы его определения.
8. Сильные электролиты и их состояние в растворах. Кажущаяся степень диссоциации сильных электролитов.
9. Активность, коэффициент активности, ионная сила раствора.
10. Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза, рН растворов гидролизующих солей.
11. Буферные растворы: классификация, механизм их действия, буферная емкость.
12. Роль электролитов в жизнедеятельности организмов. Буферные системы организма.
13. Классификация дисперсных систем. Методы получения и очистки коллоидных растворов. Строение мицеллы лиофобных коллоидов.
14. Молекулярно-кинетические свойства лиофобных растворов: броуновское движение, диффузия, флуктуация, осмотическое давление, мембранное равновесие, седиментация.
15. Оптические свойства: окраска, опалесценция, явление Фарадея-Тиндаля, нефелометрия, ультрамикроскопия.
16. Электрокинетические свойства: электрофорез, электроосмос, изоэлектрическое состояние (ИЭС) и изоэлектрическая точка (ИЭТ).
17. Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов. Причины коагуляции. Виды и кинетика коагуляции.
18. Электролитическая коагуляция. Порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди, коллоидная защита, флокуляция, пептизация. Взаимная коагуляция и ее значение.
19. Растворы высокомолекулярных соединений, биополимеры.
20. Изоэлектрическая точка, набухание, устойчивость, высаливание, коацервация, осмотическое давление растворов биополимеров.

## Типовые контрольные задания

### “Электролиты. Буферные системы. Коллоидные растворы ”

#### ТИПОВОЙ ВАРИАНТ

1. Растворы электролитов. Ионные реакции.
2. Классификация дисперсных систем.
3. Электролитическая коагуляция. Порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди.
4. Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 М раствора равна  $1,32 \cdot 10^{-2}$ . Найти константу диссоциации кислоты и значение рК.
5. Вычислите рН равных объемов смеси 0,03 н. раствора уксусной кислоты и 0,1 н. раствора ацетата натрия ( $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$ ).
6. Для получения гидрозоля йодида серебра смешали 20 мл 0,005 н. раствора нитрата серебра с 50 мл 0,1 н. раствора йодида калия. Написать схему строения мицеллы этого золя. Определить заряд гранулы и направление ее движения при электрофорезе.
7. Получен золь гемоглобина в буферном растворе с рН = 3,5. Какой заряд будут иметь частицы гемоглобина, если его изоэлектрическая точка находится при рН = 6,7?

## ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

### ЛЕКЦИЯ № 4 “Растворы электролитов. Буферные растворы”.

План:

1. Равновесие в растворах слабых электролитов
2. Взаимосвязь константы диссоциации и степени диссоциации
3. Особенности растворов сильных электролитов. Ионная сила раствора
4. Буферные растворы

#### 1. Равновесие в растворах слабых электролитов

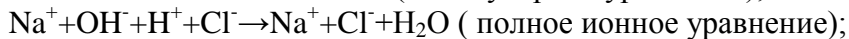
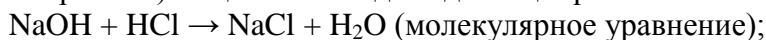
Электролитами называются вещества, которые в расплавленном или растворенном состоянии проводят электрический ток. К электролитам относятся соли, кислоты и основания. Молекулы электролита в растворе или расплаве распадаются на ионы – положительно заряженные катионы ( $K^+$ ) и отрицательно заряженные анионы ( $A^-$ ), поэтому растворы или расплавы электролитов проводят электрический ток. Процесс распада веществ на ионы называется электролитической диссоциацией.

Электролиты делятся на сильные и слабые. Способность к диссоциации электролита выражается степенью диссоциации  $\alpha$ :

$\alpha$  = число диссоциированных молекул / общее число растворенных молекул.

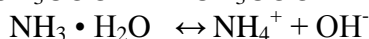
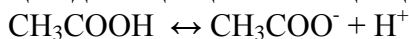
Величина  $\alpha$  может быть выражена в долях единицы или процентах. Значением величины степени диссоциации характеризуется сила электролита. Чем больше значение  $\alpha$ , тем более сильным является электролит. Электролит считается сильным, если значение  $\alpha$  его в 0,1 н. растворе больше 30%, средней силы – от 30 до 3% и слабым, если  $\alpha$  меньше 3%. К сильным электролитам относятся кислоты HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и другие; основания NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub> и другие и почти все соли. Слабые электролиты – все органические кислоты и основания, кислоты H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, HCN и другие, большинство оснований NH<sub>4</sub>OH, Cu(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub> и др.

Реакции в растворах электролитов обычно протекают не между молекулами, а между ионами. Если в этих реакциях не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединения, то такие реакции называются ионообменными реакциями, или просто ионными. Ионные реакции протекают лишь в том случае, если в результате взаимодействия между ионами различных электролитов образуются осадки труднорастворимых веществ, газы (легколетучие вещества), слабые электролиты, комплексные ионы. Уравнения реакций в растворах электролитов рекомендуется записывать в молекулярной и ионной формах. При этом формулы сильных электролитов записывают в виде ионов, а формулы слабых электролитов и труднорастворимых (или газообразных) веществ – в виде недиссоциированных молекул. Например:



Краткое ионное уравнение выражает сущность процесса.

Электролитическая диссоциация слабых электролитов - процесс обратимый в связи с тем, что в их растворах одновременно имеются и недиссоциированные молекулы и ионы. Следовательно, в растворах слабых электролитов всегда имеет место химическое равновесие, выражающееся в равенстве скоростей реакции диссоциации и ассоциации:



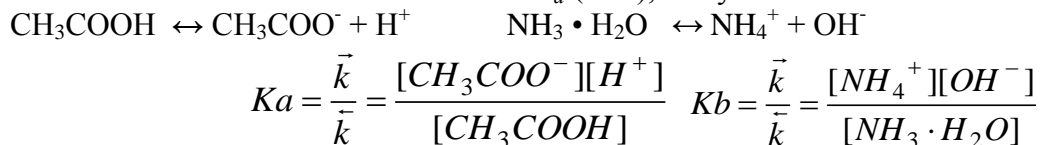
$$\vec{v} = \vec{k}[CH_3COOH] = \vec{v} = \vec{k}[CH_3COO^-][H^+]$$

$$\vec{v} = \vec{k}[NH_3 \cdot H_2O] = \vec{v} = \vec{k}[NH_4^+][OH^-]$$



Скорости диссоциации и ассоциации в водных растворах очень велики, поэтому электролитическое равновесие в растворах слабых электролитов устанавливается очень быстро ( $\tau < 0,001$  с).

Используя закон действующих масс, электролитическое равновесие в растворах слабых электролитов можно количественно выразить величиной *константы диссоциации*. В случае слабых кислот эта величина обозначается  $K_a$  (acid), в случае слабых оснований -  $K_b$  (base):



Значение константы диссоциации как константы истинного равновесия не зависит от концентрации слабого электролита в растворе, но зависит от следующих факторов:

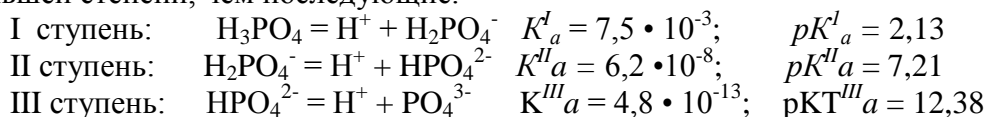
- природы вещества;
- природы растворителя (с увеличением  $\epsilon$  константа диссоциации возрастает);
- температуры (при повышении температуры константа диссоциации увеличивается).

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Кислоты	$K_a$	$pK_{sa}$
Азотистая $\text{HNO}_2$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	3,40
Уксусная $\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
Синильная $\text{HCN}$	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,31
Основания	$K_b$	$pK_b$
Аммиак $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Метиламин $\text{CH}_3\text{NH}_2$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,34
Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37

Значения констант диссоциации слабых электролитов много меньше единицы, и поэтому вместо констант диссоциации принято использовать показатели этих величин  $pK_a$  или  $pK_b$ :  $pK_a = -\lg K_a$  и  $pK_b = -\lg K_b$ . Чем меньше значение  $pK_a$  электролита (в этом случае значение его константы диссоциации больше), тем больше это вещество распадается на ионы и тем сильнее электролит.

Электролитическая диссоциация многоосновных кислот ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) и многокислотных оснований ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) протекает ступенчато. При этом первая ступень протекает в значительно большей степени, чем последующие.



В соответствии со сказанным ступенчатая равновесная диссоциация всегда характеризуется значениями констант диссоциации, уменьшающимися в следующей последовательности:

$$K^I > K^{II} > K^{III} > \dots > K^n$$

Если к водному раствору слабого электролита добавить сильный электролит, содержащий общий ион, то в соответствии с принципом Ле Шателье равновесная система будет уменьшать это воздействие, смещая равновесие в сторону недиссоциированной формы, т. е. понижать степень диссоциации. Так, при добавлении к водному раствору слабой кислоты, например уксусной, какой-либо сильной кислоты в системе создается избыток катионов  $\text{H}^+$ , который способствует ассоциации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и препятствует диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Аналогичное действие вызовет добавление в систему соли ацетата натрия (вследствие создания избытка иона ацетата). Таким образом, добавление одноименного иона уменьшает степень диссоциации слабого электролита, но при этом значение его константы диссоциации сохраняется. При добавлении в равновесную систему противоиона, т. е. иона, который прочно связывает один из ионов электролита в новое соединение, электролитическая диссоциация слабого электролита усилится, а концентрация его недиссоциированных молекул в растворе уменьшится. Для катиона  $\text{H}^+$  противоионом является анион  $\text{OH}^-$  (и наоборот), так как при их взаимодействии обра-

зуется  $\text{H}_2\text{O}$ . Для анионов кислот противоионами являются катионы металлов, которые с этими анионами образуют малорастворимые соли. Влияние общего иона и противоиона на процесс электролитической диссоциации электролитов носит общий характер, и это можно использовать для любых обратимых систем.

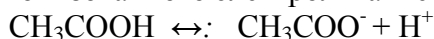
## 2. Взаимосвязь константы диссоциации и степени диссоциации

В отличие от сильных электролитов, которые в растворе диссоциированы практически полностью, диссоциация молекул слабых электролитов протекает обратимо и устанавливается равновесие:  $\text{KA} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{A}^-$ .

Применяя закон действия масс, можно записать:  $K = C_{\text{K}^+} \cdot C_{\text{A}^-} / C_{\text{KA}}$ .

**Константа равновесия  $K$**  называется константой электролитической диссоциации, которая представляет собой отношение произведения концентраций ионов к концентрации недиссоциированных молекул электролита. Чем больше  $K$ , тем лучше электролит распадается на ионы. Для данного электролита значение  $K$  постоянно при определенной температуре и в отличие от  $\alpha$  не зависит от концентрации.

Процесс электролитической диссоциации слабых электролитов характеризуется степенью диссоциации ( $\alpha$ ) и константой диссоциации ( $K_a$  или  $K_b$ ), а также равновесными концентрациями неионизованного электролита и его ионов:



исходная концентрация	$c$	$0$	$0$
равновесная концентрация	$c(1 - \alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1 - \alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Полученное уравнение называется *законом разбавления Оствальда* (1888). Для растворов слабых электролитов при  $\alpha < 0,01$ , т.е.  $(1 - \alpha) \approx 1$ , приведенное выше уравнение приобретает следующий вид:

$$K_a = c \cdot \alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{K_a / c}$$

Это соотношение показывает, что степень диссоциации слабого электролита при разбавлении раствора увеличивается обратно пропорционально корню квадратному из его молярной концентрации.

## 3. Особенности растворов сильных электролитов. Ионная сила раствора

В водных растворах сильные электролиты (например,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KOH}$ ) полностью диссоциированы, причем гидратированные ионы, образующиеся при их диссоциации, обычно не ассоциируются в молекулы. Поэтому в уравнении электролитической диссоциации сильных электролитов знак обратимости ( $\leftrightarrow$ ) следует заменить знаком односторонней направленности процесса ( $\rightarrow$ ):



Процесс электролитической диссоциации сильного электролита, в отличие от диссоциации слабого электролита, нельзя охарактеризовать константой диссоциации, так как этот процесс практически необратим, что приводит к зависимости значения константы диссоциации от концентрации раствора. Вследствие полной диссоциации число ионов в растворе сильных электролитов всегда значительно больше, чем в растворах слабых электролитов той же концентрации. В концентрированных растворах сильных электролитов ионы расположены близко друг к другу и поэтому сильно взаимодействуют между собой. Значительное межмолекулярное взаимодействие приводит к тому, что ионы в растворах не вполне свободны, а их движение затруднено. Снижение подвижности ионов уменьшает степень их участия в процессах, протекающих в растворе, создавая эффект уменьшения их концентрации. Количественно влияние межмолекулярного взаимодействия на поведение иона  $X_i$  в растворе сильного электролита характеризуется его активностью  $a(X_i)$  и коэффициентом активности  $\gamma(X_i)$ .

**Активность иона  $a(X_i)$**  - эффективная концентрация иона  $X_i$ , соответственно которой он участвует во взаимодействиях, протекающих в растворах сильных электролитов.

**Коэффициент активности иона  $\gamma(X_i)$**  показывает, во сколько раз активность иона отличается от его истинной концентрации в растворе сильного электролита.

Активность иона связана с его молярной концентрацией уравнением:  $a(X_i) = \gamma(X_i) c(X_i)$ .

В бесконечно разбавленных растворах ( $c < 10^{-4}$  моль/л), где концентрации ионов малы и межмолекулярное взаимодействие практически отсутствует,  $\gamma(X_i) \approx 1$  и активности ионов очень близки к их молярным концентрациям:  $a(X_i) = c(X_i)$ .

Значение коэффициента активности иона зависит от: 1) концентрации этого иона; 2) температуры; 3) концентрации других ионов.

1. При переходе от бесконечно разбавленных растворов, где  $\gamma(X_i) \approx 1$ , к более концентрированным  $\gamma(X_i)$  вначале уменьшается ( $\gamma(X_i) < 1$ ) из-за увеличения межмолекулярного взаимодействия, а при концентрации раствора, близкой к 1 моль/л и выше, значение  $\gamma(X_i)$  начинает возрастать и может даже превысить 1, т. е. активность иона в растворе становится больше его истинной концентрации. Это объясняется тем, что в растворах с высокой концентрацией ионов не хватает воды для полной их гидратации, что резко увеличивает подвижность ионов, так как они конкурируют между собой за молекулы воды.

2. С повышением температуры  $\gamma(X_i)$  увеличивается, так как возрастает подвижность иона не только за счет увеличения скорости движения всех частиц в растворе, но и в результате частичного разрушения гидратного слоя вокруг него.

3. На величину  $\gamma(X_i)$  влияет общая концентрация всех ионов в растворе. В связи с этим Г. Льюис (1907) ввел понятие ионной силы раствора электролита.

**Ионная сила** раствора - величина, характеризующая интенсивность электростатического поля всех ионов в растворе, которая равна полусумме произведений молярной концентрации ( $c_i$ ) каждого иона на квадрат его заряда ( $z_i$ ):

$$I = 1/2 \sum c_i \cdot z_i^2$$

Определим взаимосвязь между ионной силой раствора электролита и его концентрацией в зависимости от числа и заряда ионов в молекуле электролита. Так, для электролита с однозарядными ионами, например NaCl ( $c_+ = c_- = c_{\text{соли}}$ )

$$I = 1/2 (c_+ \cdot 1^2 + c_- \cdot 1^2) = c_{\text{соли}}$$

Для электролита, содержащего двух- и трехзарядные ионы, например

$$Al_2(SO_4)_3 (c_+ = 2c_{\text{соли}}, c_- = 3c_{\text{соли}}) I = 1/2 (c_+ \cdot 3^2 + c_- \cdot 2^2) = 15c_{\text{соли}}$$

Следовательно, ионная сила раствора сильно возрастает при наличии в нем многозарядных ионов.

В очень разбавленных растворах зависимость между коэффициентом активности иона  $\gamma_i$ , зарядом этого иона  $z_i$  и ионной силой  $I$  описывается уравнением Дебая - Хюккеля:

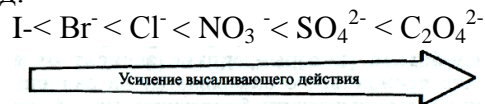
$$\lg \gamma_i = -1/2 z_i^2 \sqrt{I}$$

Из этого соотношения следует, что с увеличением ионной силы раствора коэффициент активности данного иона уменьшается. На практике значения коэффициентов активности ионов в растворах данной концентрации берут из справочных таблиц.

В биологических системах широко распространены межмолекулярные взаимодействия, которые сильно зависят от ионной силы растворов, что прежде всего сказывается на значениях констант диссоциации ионогенных групп биологических субстратов, так как они определяются активностями ионов, а не их концентрациями. Незначительное увеличение ионной силы раствора вызывает изменение степени ионизованности белков или нуклеиновых кислот, вследствие чего меняется их конформация, а следовательно, и биологические функции. Поэтому при использовании растворов электролитов в биологических экспериментах крайне необходимо, чтобы их ионная сила была равна ионной силе соответствующей биологической системы.

Таким образом, ионная сила биологических систем, обусловленная содержанием в них сильных электролитов, влияет не только на химическую активность ионов, но и на биологическую

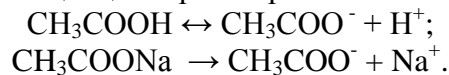
функцию белков и нуклеиновых кислот, содержащихся в этих системах, что имеет большое значение. При значительном увеличении ионной силы раствора в нем уменьшается количество свободной воды, не участвующей в гидратации ионов. Другими словами, уменьшается активность воды, участвующей в процессе гидратации растворенных частиц. Это обстоятельство чрезвычайно важно для биологических систем, так как оно приводит к дегидратации природных полиэлектролитов (белков и нуклеиновых кислот), в результате чего вначале изменяется их конформация, а затем происходит даже их высаливание, т. е. выделение белков и нуклеиновых кислот из этих растворов. Влияние ионной силы раствора на растворимость полиэлектролитов имеет большое значение при проведении биохимического эксперимента. Добавление к биологическим жидкостям солей позволяет не только выделить белки и нуклеиновые кислоты, но и фракционировать их по молекулярной массе. При постепенном увеличении ионной силы раствора из него вначале выделяются полиэлектролиты с большей молекулярной массой и меньшей гидрофильностью. Для выделения полиэлектролитов с меньшей молекулярной массой и с большей гидрофильностью требуется создать в растворе более высокую ионную силу. При выделении природных полимеров из биологических сред наибольшее высаливающее действие проявляют анионы солей, так как структура их гидратной оболочки ближе к структуре гидратной оболочки белков и нуклеиновых кислот, чем катионов. Чем больше заряд аниона и меньше его размер, тем сильнее он гидратируется и тем выше его дегидратирующая способность по отношению к полиэлектролитам. По высаливающему действию анионы могут быть расположены в следующий ряд:



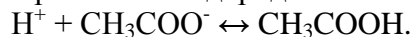
На практике для выделения белков обычно используют сульфат аммония  $(NH_4)_2SO_4$ .

#### 4. Буферные растворы.

Растворы, рН которых относительно мало изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или основания, называются *буферными*. Они обычно содержат слабую кислоту и ее соль, например,  $CH_3COOH + CH_3COOK$  или слабое основание и его соль, например,  $NH_4OH + NH_4Cl$ . Рассмотрим процессы диссоциации в растворе слабой кислоты и ее соли:



При добавлении кислоты в раствор ее ионы водорода связываются в слабую кислоту



При добавлении основания в раствор гидроксид-ион связывается в слабый электролит ( $H_2O$ )



Образование слабых электролитов при добавлении в буферный раствор кислоты или основания и обуславливает устойчивость рН.

Константа диссоциации кислоты равна

$$K_d = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} \text{ или } \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K_d / [H^+].$$

Логарифмируя это уравнение, получаем

$$pH = pK_d + \lg\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right).$$

Так как соль полностью диссоциирована, то  $[CH_3COO^-] = C_{\text{соли}}$ .

Поскольку доля диссоциированной кислоты мала, то можно принять, что концентрация недиссоциированной кислоты примерно равна исходной концентрации кислоты, т.е.  $C_{\text{кислоты}}$ :

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = a_{\text{соли}} / a_{\text{кислоты}} = c_{\text{соли}} / c_{\text{кислоты}}.$$

Соответственно  $pH = pK_d + \lg(c_{\text{соли}} / c_{\text{кислоты}})$ .

Рассчитаем рН рассмотренного раствора, в котором

$$c_{\text{соли}} = c_{\text{кислоты}} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

В этом случае  $pH = pK_d = 4,75$ .

Если в этот раствор добавить  $HCl$  концентрации  $10^{-2}$  моль/л, то из-за реакции  $H^+ + Cl^- + CH_3COO^- \leftrightarrow CH_3COOH + Cl^-$  концентрация соли уменьшится на  $10^{-2}$  моль/л, а концентрация кис-

лоты увеличится на  $10^{-2}$  моль/л. Согласно уравнению рН раствора будет равен 4,63. Как видно, рН изменился незначительно (на 0,08 единицы). Если бы это количество HCl добавить в дистиллированную воду, то ее рН изменился бы от 7 до 2 (на 5 единиц).

Буферирование играет важную роль в природе и технике. В организме человека рН меняется очень незначительно вследствие буферных свойств растворов во всех системах. Мало изменяется рН морской воды (рН 8,0). При проведении многих технологических процессов рН среды поддерживают постоянным с помощью буферных систем.

Таким образом, в воде происходит ее диссоциация (самоионизация) с образованием ионов водорода и гидроксида. При постоянной температуре произведение активностей ионов водорода и гидроксида является величиной постоянной. Важное значение для многих биологических и технологических процессов имеет водородный показатель среды. Его можно рассчитать, а также определить с помощью индикаторов и приборов. Значение рН можно поддерживать на практически постоянном уровне путем применения буферных смесей.

Ввиду особой важности гидролиза солей в регулировании биологических процессов следует четко отработать навыки написания уравнений гидролиза.

Способность буферного раствора сохранять рН не безгранична. Буфер имеет определенную буферную емкость. Буферная емкость - способность буферного раствора оказывать сопротивление действию кислот или щелочей, вводимых в раствор в одинаковых количествах и определенной концентрации.

**Пример.** Если к (1) и (2) буферным растворам прилить одинаковые количества HCl равной концентрации, и рН (1) изменится на 1, а рН (2) – на 2 единицы рН, то можно сказать, что у раствора (1) буферная емкость больше, чем у (2).

Если буферная емкость будет исчерпана, то при прибавлении кислоты или основания рН буферного раствора резко изменится. Буфер перестает быть буфером. Практически допускается изменение рН раствора на  $\pm 1$ .

Число эквивалентов N кислоты или основания, необходимое для смещения рН одного литра буферного раствора на 1 единицу называется буферной емкостью:

$$BE = N / (pH_1 - pH_0), \text{ где}$$

$pH_1$  - рН буферного раствора после добавления кислоты или основания;  $pH_0$  – рН исходного раствора.

$$BE_{\text{по кислоте}} = \frac{n_3(H^+)}{V_{\text{буф. р-ра}} (\text{л}) \cdot \Delta pH};$$

$$n_3(H^+) = C_n (k - ты) \cdot V(k - ты) (\text{л})$$

$$BE_{\text{по щелочи}} = \frac{n_3(OH^-)}{V_{\text{буф. р-ра}} (\text{л}) \cdot \Delta pH};$$

$$n_3(OH^-) = C_n (\text{осн.}) \cdot V(\text{осн.}) (\text{л})$$

Буферная емкость раствора тем больше, чем больше концентрация компонентов буфера (кислоты и её соли, основания и его соли). Буферное действие раствора прекращается, как только один из компонентов раствора будет израсходован примерно на 90 %. Наиболее часто применяют буферные растворы с концентрацией компонентов 0,1М.

Использование буферных систем. Буферные растворы почвы предотвращают чрезмерное возрастание кислотности или щёлочности, создавая и поддерживая тем самым условия для жизни растений.

Для создания среды с определённым значением рН в научных исследованиях и во многих технологических процессах производства.

Для приготовления образцовых буферных растворов, по которым проводят настройку приборов для измерения активной кислотности.

Для поддержания постоянства значений электрохимических потенциала систем используются буферы, в основе действия которых лежит ОВ равновесие.

## ЛЕКЦИЯ № 5” Поверхностные явления и адсорбция”

До сих пор свойства гетерогенных систем описывались с помощью параметров и функций состояния, характеризующих каждую из фаз в целом. Однако свойства участка фазы, примыкающего к её поверхности, отличаются от свойств фазы в объеме: фактически частицы, находящиеся на поверхности каждой фазы, образуют особую поверхностную фазу, свойства которой существенно отличаются от свойств внутренних областей фазы. Частицы, расположенные на поверхности, находятся в другом окружении по сравнению с частицами, находящимися в объеме фазы, т.е. взаимодействуют как с однородными частицами, так и с частицами другого рода. Следствием этого является то, что средняя энергия  $g_s$  частицы, находящейся на поверхности раздела фаз, отличается от средней энергии такой же частицы в объеме фазы  $g_v$  (причем энергия частицы на поверхности может быть как больше, так и меньше энергии частицы в объеме). Поэтому важнейшей характеристикой поверхностной фазы является поверхностная энергия  $g_s$  - разность средней энергии частицы, находящейся на поверхности, и частицы, находящейся в объеме фазы, умноженная на число частиц на поверхности  $n$ :

$$G_s = N_s (g_s - g_v) \quad \sigma = \frac{G_s}{S}$$

Очевидно, что общая величина поверхностной энергии фазы будет определяться величиной её поверхности  $S$ . Поэтому для характеристики поверхности раздела, отделяющей данную фазу от другой, вводится понятие поверхностное натяжение  $\sigma$  – отношение поверхностной энергии к площади поверхности раздела фаз; величина поверхностного натяжения зависит только от природы обеих фаз. Как и поверхностная энергия фазы, поверхностное натяжение может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Поверхностное натяжение положительно, если находящиеся на поверхности частицы взаимодействуют с частицами этой же фазы сильнее, чем с частицами другой фазы (и, следовательно,  $g_s > g_v$ ). Согласно принципу минимума свободной энергии, любая фаза будет стремиться самопроизвольно уменьшить свою поверхностную энергию; поэтому в случае положительного поверхностного натяжения ( $\sigma > 0$ ) фаза стремится уменьшить свою поверхность. В случае, если  $\sigma < 0$ , поверхностная энергия фазы будет уменьшаться при увеличении площади поверхности.

Процесс самопроизвольного изменения концентрации какого-либо вещества у поверхности раздела двух фаз называется адсорбцией. Адсорбентом называется вещество, на поверхности которого происходит изменение концентрации другого вещества – адсорбата.

Поверхностная активность – это способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя.  $g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ ,  $\Delta\sigma$  - изменение поверхностного натяжения,  $\sigma_{р-ра} - \sigma_{р-ля}$ , Дж/м<sup>2</sup>,  $\Delta C$  – изменение концентрации,  $C_{р-ра} - C_{р-ля}$ , моль/дм<sup>3</sup>.

Вещества, добавление которых к растворителю уменьшает поверхностное натяжение, называют поверхностно-активными (ПАВ), вещества, добавление которых увеличивает или не изменяет поверхностное натяжение – поверхностно-инактивными (ПИВ).

<b>1. Поверхностно-активные в-ва</b> <b>(ПАВ) ↓ σ</b>	$\sigma_{р-ра} < \sigma_{р-ля}$	$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} < 0$
<b>2. Поверхностно-инактивные в-ва</b> <b>(ПИВ) ↑ σ</b>	$\sigma_{р-ра} > \sigma_{р-ля}$	$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} > 0$
<b>3. Поверхностно-неактивные в-ва</b> <b>(ПНВ)</b>	$\sigma_{р-ра} = \sigma_{р-ля}$	$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = 0$

Вещества	Классы соединений
Поверхностно-активные в-ва (ПАВ)	Спирты; карбоновые кислоты; сложные эфиры; амины
Поверхностно-инактивные в-ва (ПИАВ)	Неорганические кислоты; соли; основания; аминокислота (глицин).
Поверхностно-неактивные в-ва (ПНВ)	Сахароза

Влияние поверхностного слоя фазы на её общие свойства определяется долей частиц, находящихся на поверхности, от общего числа составляющих данную фазу частиц, т.е. величиной удельной поверхности фазы  $S/V$  (поверхности, приходящейся на единицу объема). Свободную энергию фазы  $G$  можно представить как сумму поверхностной  $GS$  и объемной  $GV$  энергий, пропорциональных соответственно площади поверхности и объему фазы (рис.5.1).

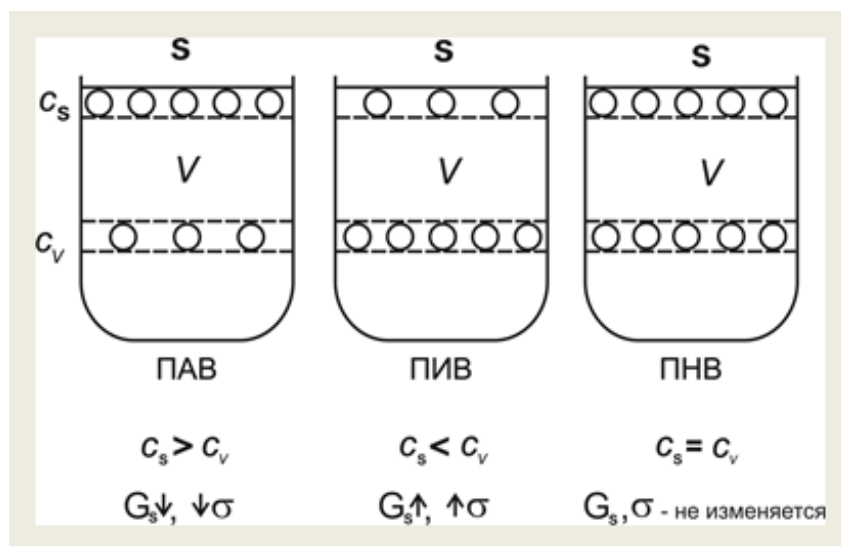


Рис.5.1. Адсорбция на подвижной границе раздела фаз

В жидких растворах поверхностное натяжение  $\sigma$  является функцией от концентрации растворенного вещества. На рис. 5.2 представлены три возможных зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора (изотермы поверхностного натяжения).

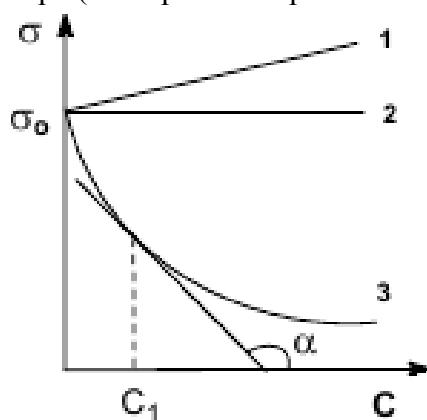


Рис. 5.2. Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ (1, 2) и ПИАВ (3)

Вклад поверхностного слоя в свойства фазы и системы в целом учитывают при изучении дисперсных систем - гетерогенных систем, одна из фаз которой является сплошной (дисперсионная среда), а другая – раздробленной (дисперсная фаза). На границе конденсированной (т.е.

твердой или жидкой) фазы с газом поверхностное натяжение всегда положительно, поскольку частицы конденсированной фазы взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с молекулами газа.

Согласно принципу минимума свободной энергии, конденсированная фаза будет стремиться самопроизвольно уменьшить свою поверхностную энергию. Это может быть результатом либо уменьшения площади поверхности фазы (именно поэтому капля жидкости в невесомости принимает форму сферы), либо уменьшения поверхностного натяжения при появлении на поверхности раздела фаз новых частиц – молекул газа либо растворенного вещества (рис.5.3).

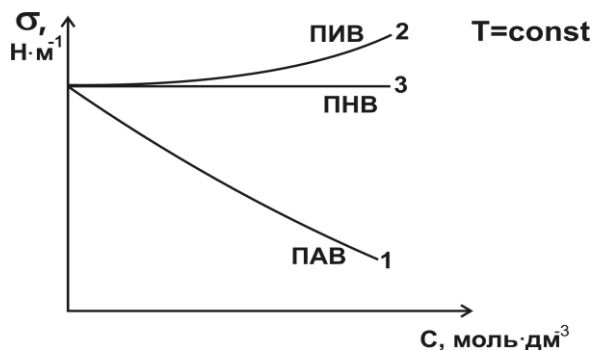


Рис. 5.3. Зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации.

Уменьшение поверхностного натяжения и, следовательно, поверхностной энергии происходит в результате адсорбции ПАВ на поверхности раздела жидкость – пар, т.е. того, что концентрация поверхностно-активного вещества в поверхностном слое раствора оказывается больше, чем в глубине раствора (рис.5.4).

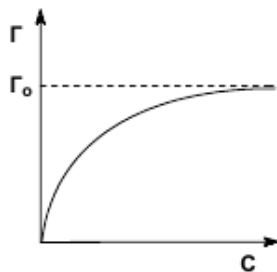


Рис. 5.4. Изотерма адсорбции ПАВ на границе раствор - пар

**Правило Дюкло – Траубе:** Поверхностная активность веществ одного и того же гомологического ряда возрастает приблизительно в 3 раза при увеличении углеводородной цепи на одну группу –  $\text{CH}_2$ . При этом поверхностное натяжение их растворов уменьшается (рис.5.5).

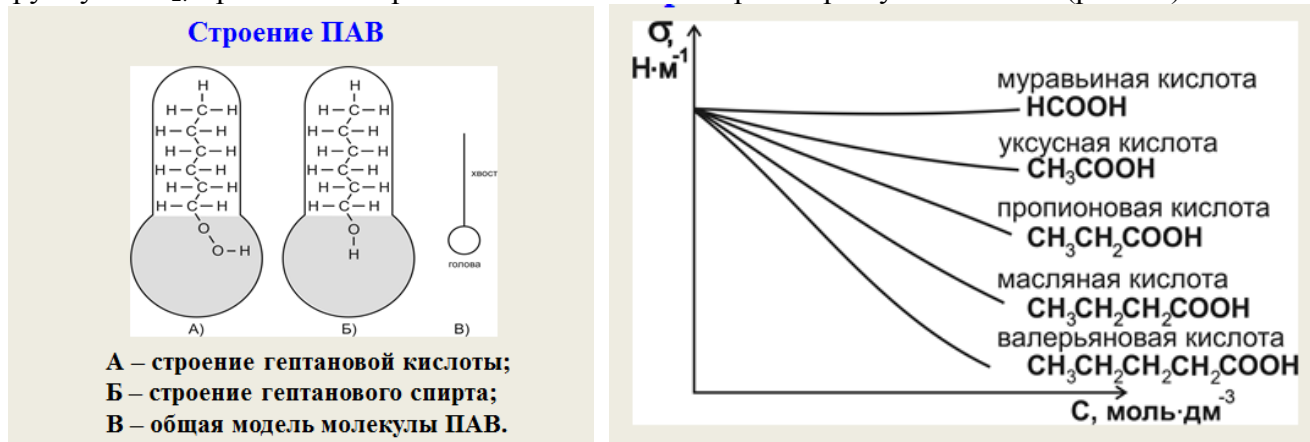


Рис. 5.5. Семейство изотерм поверхностного натяжения для гомологического ряда карбоновых кислот.



Количественной мерой адсорбции на границе раствор-пар является поверхностный избыток  $\Gamma$  (гамма), равный числу молей растворенного вещества в поверхностном слое. Количественное соотношение между адсорбцией (поверхностным избытком) растворенного вещества и изменением поверхностного натяжения раствора с ростом концентрации раствора определяет изотерма адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C}$$

Направление процесса – концентрирование вещества в поверхностном слое или, наоборот, нахождение его в объеме жидкой фазы – определяется знаком производной  $d\sigma/dC$ . Отрицательная величина данной производной соответствует накоплению вещества в поверхностном слое ( $\Gamma > 0$ ), положительная – меньшей концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме раствора. Величину  $g = -d\sigma/dC$  называют также поверхностной активностью растворенного вещества. Поверхностную активность ПАВ при некоторой концентрации  $C_1$  определяют графически, проводя касательную к изотерме поверхностного натяжения в точке  $C = C_1$ ; при этом поверхностная активность численно равна тангенсу угла наклона касательной к оси концентраций:  $g = -dC/d\sigma = \text{tg } \alpha$ . Молекулы большинства ПАВ обладают дифильным строением, т.е. содержат как полярную группу, так и неполярный углеводородный радикал. Расположение таких молекул в поверхностном слое энергетически наиболее выгодно при условии ориентации молекул полярной группой к полярной фазе (полярной жидкости), а неполярной – к неполярной фазе (газу или неполярной жидкости). При малой концентрации раствора тепловое движение нарушает ориентацию молекул ПАВ; при повышении концентрации происходит насыщение адсорбционного слоя и на поверхности раздела фаз образуется слой "вертикально" ориентированных молекул ПАВ (рис. 5.6). Образование такого мономолекулярного слоя соответствует минимальной величине поверхностного натяжения раствора ПАВ и максимальному значению адсорбции  $\Gamma$ ; при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе поверхностное натяжение и адсорбция не изменяются.

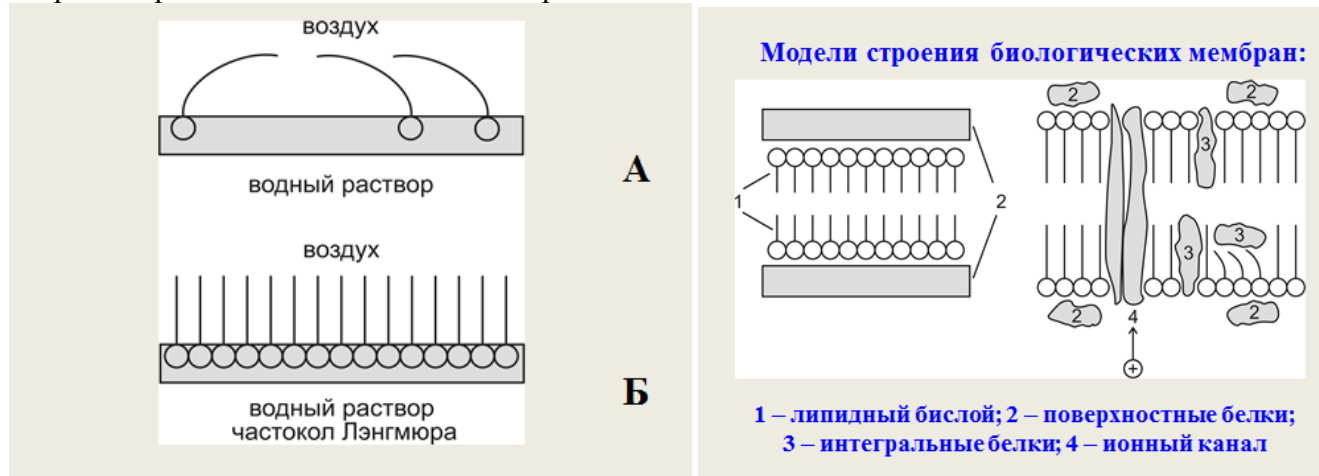


Рис. 5. 6. Предельная ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое.

При адсорбции газов на твердых телах описание взаимодействия молекул адсорбата и адсорбента представляет собой весьма сложную задачу, поскольку характер их взаимодействия, определяющий характер адсорбции, может быть различным. Поэтому обычно задачу упрощают, рассматривая два крайних случая, когда адсорбция вызывается физическими или химическими силами – соответственно физическую и химическую адсорбцию.

Физическая адсорбция возникает за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Она характеризуется обратимостью и уменьшением адсорбции при повышении температуры, т.е. экзотермичностью, причем тепловой эффект физической адсорбции обычно близок к теплоте сжижения адсорбата (10 – 80 кДж/моль). Таковой является, например, адсорбция инертных газов на угле.

Физическая адсорбция:

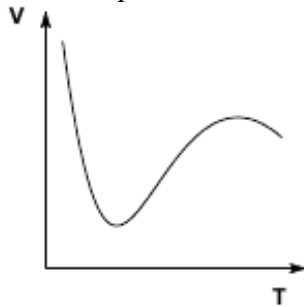
- Процесс самопроизвольный; за счет сил Ван-дер-Ваальса;
- обратимый;
- мало специфичный;
- энергия связи мала (10-40 кДж/моль)

Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется путем химического взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата. Хемосорбция обычно необратима; химическая адсорбция, в отличие от физической, является локализованной, т.е. молекулы адсорбата не могут перемещаться по поверхности адсорбента. Так как хемосорбция является химическим процессом, требующим энергии активации порядка 40-120 кДж/моль, повышение температуры способствует её протеканию. Примером химической адсорбции является адсорбция кислорода на вольфраме или серебре при высоких температурах.

Химическая адсорбция ( хемосорбция ):

- энергия связи 70-400 кДж/моль;
- специфична;
- необратима.

Явления физической и химической адсорбции четко различаются в очень редких случаях. Обычно осуществляются промежуточные варианты, когда основная масса адсорбированного вещества связывается сравнительно слабо и лишь небольшая часть – прочно. Например, кислород на металлах или водород на никеле при низких температурах адсорбируются по законам физической адсорбции, но при повышении температуры начинает протекать химическая адсорбция. При повышении температуры увеличение химической адсорбции с некоторой температурой начинает перекрывать падение физической адсорбции, поэтому температурная зависимость адсорбции в этом случае имеет четко выраженный минимум (рис. 5.7).



**Рис. 5. 7. Зависимость объема адсорбированного никелем водорода от температуры**

Основными факторами, обуславливающими специфичность адсорбции сильных электролитов, являются: Заряд иона;  $Z \uparrow$ ; адсорбция  $\uparrow$ ; Радиус гидратированного иона. Полярные адсорбенты:  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ; силикагель  $SiO_2 \cdot xH_2O$ ; крахмал; целлюлоза; неполярные: Активированный уголь; графитированная сажа

Единой теории, которая достаточно корректно описывала бы все виды адсорбции на разных поверхностях раздела фаз, не имеется; рассмотрим поэтому некоторые наиболее распространенные теории адсорбции, описывающие отдельные виды адсорбции на поверхности раздела твердое тело – газ или твердое тело - раствор.

Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра основывается на следующих положениях.

1. Адсорбция является локализованной и вызывается силами, близкими к химическим.
2. Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на активных центрах, которыми являются выступы либо впадины на поверхности адсорбента, характеризующиеся наличием т.н. свободных валентностей. Активные центры считаются независимыми (т.е. один активный центр не влияет на адсорбционную способность других), и тождественными.
3. Каждый активный центр способен взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата; в результате на поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул.

4. Процесс адсорбции является обратимым и равновесным – адсорбированная молекула удерживается активным центром некоторое время, после чего десорбируется; т.о., через некоторое время между процессами адсорбции и десорбции устанавливается динамическое равновесие.

В состоянии равновесия скорость адсорбции равна скорости десорбции. Скорость десорбции прямо пропорциональна доле занятых активных центров ( $x$ ), а скорость адсорбции прямо пропорциональна произведению концентрации адсорбата на долю свободных активных центров ( $1 - x$ ). Максимально возможная величина адсорбции  $\Gamma_0$  достигается при условии, что все активные центры заняты молекулами адсорбата, т.е.  $x = 1$ . Отсюда следует, что  $x = \Gamma / \Gamma_0$ .

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{C}{C+b} \qquad \Gamma = \Gamma_0 \cdot \frac{C}{C+b}$$

Уравнение есть изотерма мономолекулярной адсорбции, связывающая величину адсорбции  $\Gamma$  с концентрацией адсорбата  $C$ . Здесь  $b$  – некоторая постоянная для данной пары адсорбент-адсорбат величина (отношение констант скоростей десорбции и адсорбции), численно равная концентрации адсорбата, при которой занята половина активных центров. График **изотермы адсорбции Лэнгмюра** приведен на рис. 5.8. Константу  $b$  можно определить графически, проведя касательную к изотерме адсорбции в точке  $C = 0$ .

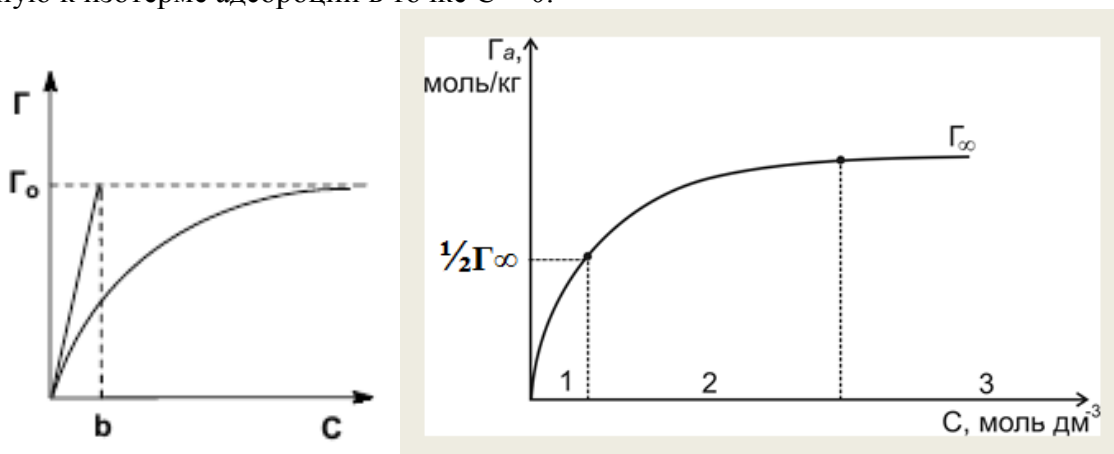


Рис. 5.8. Изотерма мономолекулярной адсорбции – изотерма адсорбции Лэнгмюра.

Характеристика уравнения Лэнгмюра:

Имеет теоретическое обоснование;

Применимо для подвижной и неподвижной границ раздела фаз;

Справедливо для малых и больших концентраций адсорбтива.

При описании процесса адсорбции газов в уравнении концентрация может быть заменена пропорциональной величиной парциального давления газа. Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра применима для описания некоторых процессов адсорбции газов и растворенных веществ при небольших давлениях (концентрациях) адсорбата.

На практике часто (особенно при адсорбции паров) встречаются т.н. S-образные изотермы адсорбции (рис. 5.9), форма которых свидетельствует о возможном, начиная с некоторой величины давления, взаимодействии адсорбированных молекул с адсорбатом.

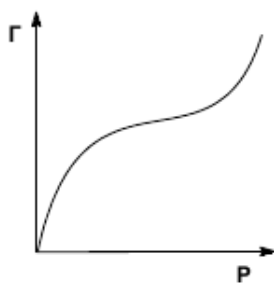


Рис.5.9. Изотерма полимолекулярной адсорбции.

Для описания таких изотерм адсорбции М.Поляни предложил теорию полимолекулярной адсорбции, основанную на следующих основных положениях:

1. Адсорбция вызвана чисто физическими силами.
2. Поверхность адсорбента однородна, т.е. на ней нет активных центров; адсорбционные силы образуют непрерывное силовое поле вблизи поверхности адсорбента.
3. Адсорбционные силы действуют на расстоянии, большем размера молекулы адсорбата. Иначе говоря, у поверхности адсорбента существует некоторый адсорбционный объем, который при адсорбции заполняется молекулами адсорбата.
4. Притяжение молекулы адсорбата поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном объеме других молекул, вследствие чего возможна полимолекулярная адсорбция.
5. Адсорбционные силы не зависят от температуры и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не меняется.

Теоретические представления, развитые Лэнгмюром и Поляни, в значительной степени идеализируют и упрощают истинную картину адсорбции. На самом деле поверхность адсорбента неоднородна, между адсорбированными частицами имеет место взаимодействие, активные центры не являются полностью независимыми друг от друга и т.д. Все это усложняет вид уравнения изотермы.

Г.Фрейндлих предположил, что число молей адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящееся на единицу массы адсорбента (т.н. удельная адсорбция  $x/m$ ) должна быть пропорциональна равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для веществ, адсорбируемых из раствора) адсорбента, возведенной в некоторую степень, которая всегда меньше единицы:

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot P^n \qquad \frac{x}{m} = \alpha \cdot C^n$$

Показатель степени  $n$  и коэффициент пропорциональности  $\alpha$  в уравнении Фрейндлиха определяются экспериментально. Т.о., зависимость логарифма удельной адсорбции от логарифма концентрации (давления) графически выражается прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок, равный  $\lg \alpha$  ( $\beta$ ), тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен по величине показателю степени при давлении или концентрации (рис. 5.10):  $\alpha(\beta) = 1/n$

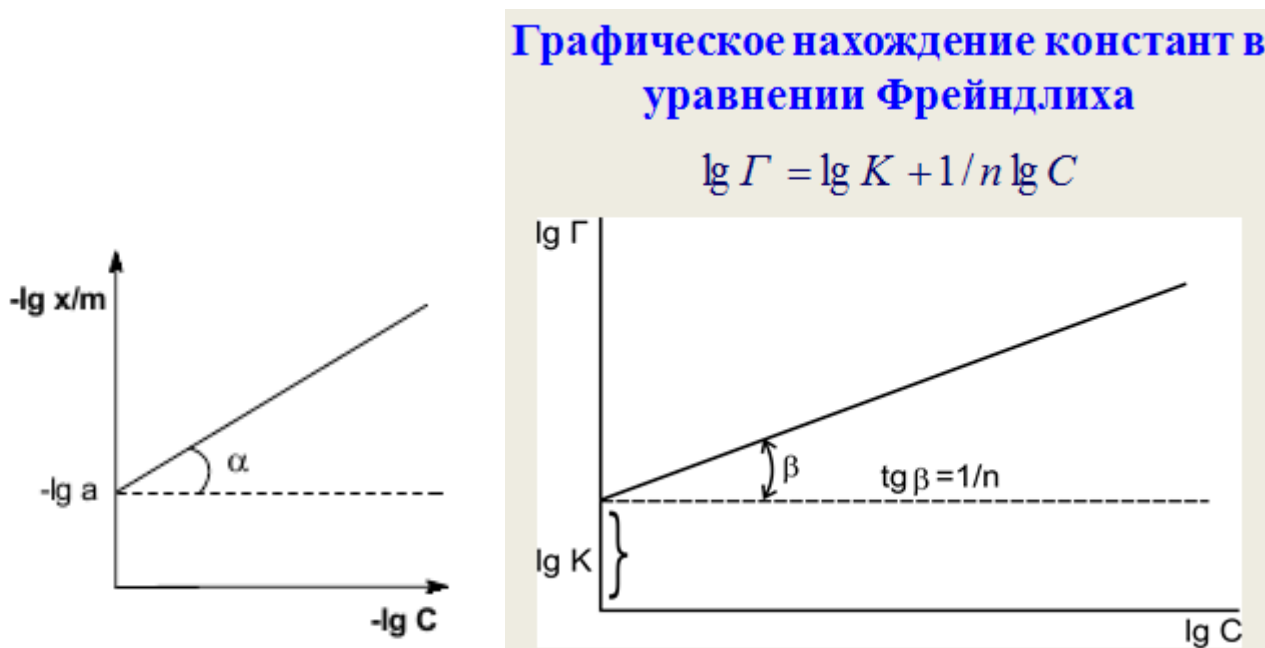
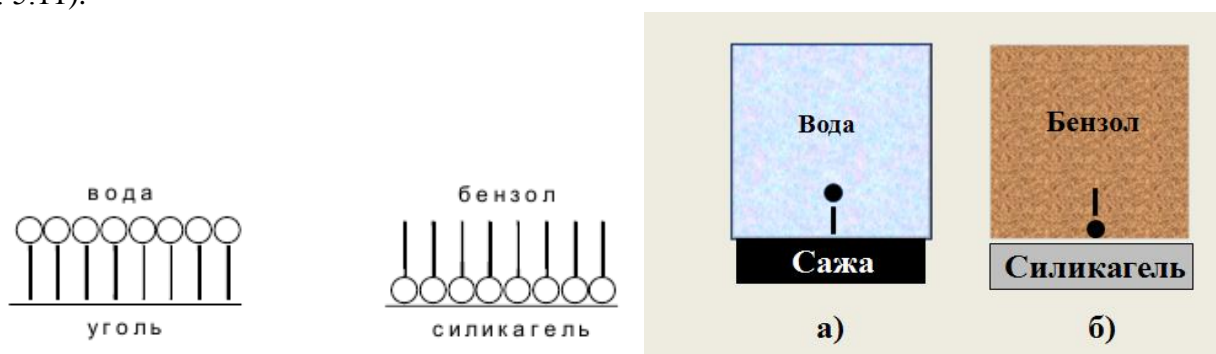


Рис. 5.10. Изотерма адсорбции Фрейндлиха в логарифмических координатах.

Молекулярная адсорбция из растворов. Изотермы адсорбции растворенных веществ из раствора по своему виду аналогичны изотермам адсорбции для газов; для разбавленных растворов эти изотермы хорошо описываются уравнениями Фрейндлиха или Лэнгмюра, если в них подставить равновесную концентрацию растворенного вещества в растворе. Однако адсорбция из растворов является значительно более сложным явлением по сравнению с газовой, поскольку одновременно с адсорбцией растворенного вещества часто происходит и адсорбция растворителя.

Зависимость адсорбции от строения молекул адсорбата очень сложна, и вывести какие-либо закономерности довольно трудно. Молекулы многих органических веществ состоят из полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) группировок, т.е. являются поверхностно-активными веществами. Молекулы ПАВ при адсорбции на твердом адсорбенте ориентируются на его поверхности таким образом, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная - к неполярной. Так, при адсорбции алифатических карбоновых кислот из водных растворов на неполярном адсорбенте – активированном угле - молекулы ориентируются углеводородными радикалами к адсорбенту; при адсорбции из бензола (неполярный растворитель) на полярном адсорбенте - силикагеле - ориентация молекул кислоты будет обратной (рис. 5.11).



**Рис. 5.11. Ориентация молекул ПАВ на поверхности адсорбента.**

Адсорбция из водных растворов электролитов происходит, как правило, таким образом, что на твердом адсорбенте из раствора адсорбируются преимущественно ионы одного вида. Преимущественная адсорбция из раствора или аниона, или катиона определяется природой адсорбента и ионов. Механизм адсорбции ионов из растворов электролитов может быть различным; выделяют обменную и специфическую адсорбцию ионов.

Обменная адсорбция представляет собой процесс обмена ионов между раствором и твердой фазой, при котором твердая фаза поглощает из раствора ионы какого-либо знака (катионы либо анионы) и вместо них выделяет в раствор эквивалентное число других ионов того же знака. Обменная адсорбция всегда специфична, т.е. для данного адсорбента к обмену способны только определенные ионы; обменная адсорбция обычно необратима.

При специфической адсорбции адсорбция на поверхности твердой фазы ионов какого-либо вида не сопровождается выделением в раствор эквивалентного числа других ионов того же знака; твердая фаза при этом приобретает электрический заряд. Это приводит к тому, что вблизи поверхности под действием сил электростатического притяжения группируется эквивалентное число ионов с противоположным зарядом, т.е. образуется двойной электрический слой. Взаимодействие концентрирующихся на поверхности зарядов приводит к понижению поверхностной энергии системы. Для случая специфической адсорбции электролита Песковым и Фаянсом было сформулировано следующее эмпирическое правило: на поверхности кристаллического твердого тела из раствора электролита специфически адсорбируется ион, который способен дотраивать его кристаллическую решетку или может образовывать с одним из ионов, входящим в состав кристалла, малорастворимое соединение.

Для твердых адсорбентов теорию адсорбции разработал Лэнгмюр. Он предположил, что:

- 1) адсорбционные силы действуют на малых расстояниях;

2) адсорбционной активностью обладает не вся поверхность адсорбента, а только некие поверхностные структуры, так называемые центры адсорбции;

3) молекулы, адсорбированные на центрах адсорбции, не перемещаются по поверхности и не взаимодействуют друг с другом;

4) каждый центр адсорбции способен принять только одну молекулу.

Исходя из этих предпосылок Лэнгмюр рассмотрел равновесие сорбция–десорбция и показал, что  $\Gamma = \Gamma_{\infty} K c / (1 + Kc)$ , где  $K$  – константа равновесия адсорбции. В случае адсорбции газов концентрацию  $c$  надо заменить на давление  $P$ . Величина  $K$  зависит от сродства адсорбата и адсорбента и, как и любая константа равновесия, зависит от температуры (с ростом  $T$  она уменьшается). Это уравнение носит название уравнения изотермы Лэнгмюра. Оно применимо ко всем адсорбентам с гладкой поверхностью (и жидким, и твердым), где верны предположения, сформулированные Лэнгмюром.

Иные закономерности наблюдаются для пористых адсорбентов. Здесь велика роль капиллярной конденсации, да и сама величина адсорбции измеряется поглощением  $x$  молей (или граммов) вещества навеской  $m$  пористого адсорбента, а не поверхностью. Такую объемную адсорбцию обозначают буквой  $A$ . Изотерма адсорбции пористым адсорбентом описывается эмпирическим уравнением Бедекера–Фрейндлиха

$$A = x/m = K C^{1/n},$$

где  $K$  и  $n$  – константы. Константа  $K$  изменяется в широких пределах. Она зависит от природы адсорбента и адсорбата, температуры. Величина  $1/n$  – адсорбционный показатель, его значения обычно лежат в пределах  $0,1-1$ . С ростом температуры обе константы  $K$  и  $n$  уменьшаются.

Изотерма Фрейндлиха применима для описания адсорбции при концентрациях, далеких от насыщения адсорбционного слоя.

Изотерма Бедекера–Фрейндлиха содержит эмпирические константы, значение которых можно определить только экспериментальным путем.

Изотерма Лэнгмюра более физична, но в ней содержится константа равновесия адсорбции, которую затруднительно независимо определить, поэтому обе эти изотермы, в отличие от изотермы Гиббса, следует скорее рассматривать как эмпирические соотношения, чем как физические законы адсорбции.

Сильные электролиты в отличие от недиссоциирующих и слабо диссоциирующих соединений адсорбируются в виде ионов. Адсорбция ионов в большинстве случаев происходит под действием химических сил, а не ван-дер-ваальсовых, поэтому является более сложным процессом, чем молекулярная адсорбция. Ионная адсорбция может протекать по двум основным механизмам:

1) как ионообменная адсорбция;

2) как избирательная адсорбция ионов на кристаллах.

И в том, и в другом случае адсорбция ионов связана с образованием заряженной поверхности и формированием вокруг нее двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела твердой и жидкой фаз. Путь образования ДЭС зависит от начального соотношения химических потенциалов ионов в твердой и жидкой фазах. Если значение химического потенциала иона на поверхности адсорбента меньше, чем в растворе (когда ион крепко связан с поверхностью), то для части ионов выгоднее перейти из раствора на поверхность кристалла, достроить его, чем оставаться в растворе. Для этого надо сбросить гидратную оболочку, т. е., при этом происходит дегидратация ионов в растворе и адсорбция их на поверхности кристалла. Поскольку ионы являются заряженными частицами, их перенос сопровождается возникновением электрического потенциала на твердой поверхности. Равновесие наступает при определенной величине этого потенциала, препятствующего дальнейшему отложению ионов на поверхности раздела фаз. Система достигает равновесия при равенстве электрохимических потенциалов, включающих электрическую составляющую энергии (произведение заряда на потенциал). При этом процессе фазы заряжаются разноименно, что и приводит к образованию двойного электрического слоя. Двойной слой состоит из потенциалопределяющих (или потенциалобразующих) ионов, связанных с решеткой кристалла химическими силами остаточных валентностей, и из проти-

воионов, расположенных в жидкой фазе вблизи твердой поверхности и удерживаемых силами электростатического притяжения, а также отчасти при малых расстояниях от поверхности – молекулярными силами Ван-дер-Ваальса. Поскольку потенциалоопределяющие ионы достраивают кристаллическую решетку, то по природе они должны быть теми же, что и ионы кристалла, либо их «близкими родственниками», образующими с ионами кристалла изоморфные системы. Поэтому адсорбция потенциалоопределяющих ионов избирательная. Противоионами могут быть любые по природе ионы, но обязательно другого знака заряда, чем потенциалоопределяющие.

Избирательная адсорбция – это процесс фиксации на поверхности ионов определенного типа, имеющих высокое химическое сродство к веществу твердой фазы. При этом ионы противоположного заряда полностью остаются в растворе. Избирательную адсорбцию следует считать хемосорбцией, поскольку она происходит под действием валентных сил и скорость ее с повышением температуры в большинстве случаев возрастает (активированная адсорбция). Закономерности избирательной адсорбции можно показать на примере реакции образования труднорастворимого соединения при различном соотношении исходных реагентов.

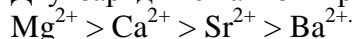
Избирательная адсорбция подчиняется правилу Фаянса–Пескова:– на поверхности кристалла из раствора в первую очередь адсорбируются ионы, входящие в состав кристалла и способные достроить его кристаллическую решетку, либо ионы, образующие с ионами кристалла труднорастворимое соединение. Из этого правила имеются некоторые исключения. Крупные неорганические ионы с жесткой электронной структурой ( $\text{CrO}_4^{2-}$  или аналогичные) не могут адсорбироваться на кристаллах даже при условии образования нерастворимых соединений. Дело в том, что такие ионы перекрывают на поверхности кристалла большую площадь, включающую заряды как противоположного, так и одноименного знака. При этом возникают силы электростатического отталкивания, не позволяющие большому иону вплотную приблизиться и адсорбироваться на кристалле. Все это говорит об ограниченности правила Фаянса–Пескова, в котором, строго говоря, верна только первая часть.

Вообще способность ионов к адсорбции существенно зависит от их природы. Увеличение заряда иона усиливает его адсорбционные свойства, поэтому многозарядные ионы адсорбируются лучше, чем однозарядные. При одинаковом заряде ионов на адсорбцию влияют их масса и радиус. С увеличением атомной массы и радиуса ионов адсорбция увеличивается. Это объясняется тем, что ионы большого радиуса сильнее поляризуются и притягиваются к полярной поверхности адсорбента. Кроме того, с ростом радиуса иона уменьшается поверхностная плотность его заряда, соответственно уменьшается его гидратация и образуется более тонкая гидратная оболочка, которая в меньшей степени препятствует адсорбции.

Катионы и анионы одинакового заряда можно расположить в так называемые лиотропные ряды в порядке уменьшения их сродства к воде. Для однозарядных катионов этот ряд имеет вид:

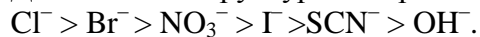


Двухзарядные катионы располагаются в следующем порядке:



Видно, что эти ряды совпадают с расположением элементов в столбцах таблицы Менделеева.

Для анионов структура лиотропного ряда не столь проста:



Но в любом случае адсорбционная способность ионов меняется обратно пропорционально их степени гидратации. Ионнообменная адсорбция состоит в том, что практически нерастворимый адсорбент способен отдавать свои ионы с поверхности (как бы растворяясь) и поглощать из раствора другие катионы или анионы. Обмен частиц между фазами происходит под влиянием разности их химических потенциалов в жидкой и твердой фазах. Очевидно, что в обмене ионов между адсорбентом и раствором могут участвовать только подвижные противоионы ДЭС. Таким образом, ионный обмен является вторичной адсорбцией, проявляющейся при наличии двойного электрического слоя. Обмен ионов между внешней обкладкой ДЭС и раствором происходит постоянно под действием теплового движения; при этом обмениваются ионы как одно-

го вида (например,  $K^+$  на  $K^+$ ), так и ионы разной природы, но с тем же знаком заряда. Ионнообменная адсорбция неспецифична и в значительной мере зависит от природы твердой фазы и адсорбируемых электролитов.

Сорбенты, способные к обмену ионов, называют ионообменниками или ионитами. Иониты могут иметь кислотный, основной или амфотерный характер. Вещества кислотного типа обмениваются с раствором катионами и носят название катионитов. Основные иониты – аниониты – отдают в раствор анионы, на место которых становятся анионы из раствора. Амфотерные иониты содержат и катионные, и анионные обмениваемые группы. Эти иониты могут сорбировать одновременно катионы и анионы. Свойствами кислых сорбентов обладают алюмосиликаты, силикагель, целлюлоза и многие другие вещества. К основным сорбентам относятся, например, гидроксиды алюминия, железа.

## ЛЕКЦИЯ № 6 “Электропроводность растворов”

Сольватированные ионы в растворе находятся в непрерывном хаотическом движении. При приложении к такому раствору электрического поля появляется упорядоченное движение ионов к противоположно

заряженным электродам. Возникает электрический ток, который, в отличие от металлов, где заряд переносится электронами, обеспечивается переносом зарядов как положительно заряженными частицами (катионами), так и отрицательно заряженными анионами. Раствор обладает ионной проводимостью и поэтому относится к проводникам второго рода.

Способность раствора проводить электрический ток характеризуют удельной и эквивалентной электропроводностью. Удельная электропроводность ( $\chi$ ) – это электропроводность  $1\text{ м}^3$  раствора, помещенного между двумя параллельными электродами площадью  $1\text{ м}^2$  на расстоянии  $1\text{ м}$ . Эквивалентная электропроводность ( $\lambda$ ) – это электропроводность раствора, содержащего одну молярную массу эквивалента ( $1\text{ кг-экв}$ ) и помещенного между одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии  $1\text{ м}$ . Удельная электропроводность пропорциональна силе токов, создаваемых при данных условиях движением катионов ( $i_K$ ) и анионов ( $i_A$ ). Эти токи, в свою очередь, пропорциональны скорости ионов ( $U_K$  и  $U_A$ ):  $i_K = \alpha \cdot c \cdot F \cdot U_K$  и  $i_A = \alpha \cdot c \cdot F \cdot U_A$ .

Тогда  $\chi = \alpha \cdot c \cdot F \cdot (U_K + U_A) = \alpha \cdot c \cdot (l_K + l_A)$ , где  $l_K$  и  $l_A$  – подвижности катиона и аниона. Подвижность иона  $l = F \cdot U$  пропорциональна скорости его движения и зависит от природы иона, а также от температуры и концентрации раствора. В бесконечно разбавленном растворе ионы не взаимодействуют и подвижность становится величиной постоянной, зависящей только от природы иона и температуры.

В стандартных условиях подвижность – табличная величина. Она измеряется в  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$  или  $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ , где  $\text{См} = \text{Ом}^{-1}$  – Сименс. Значения подвижностей наиболее распространенных ионов приведены в табл. 6. 1.

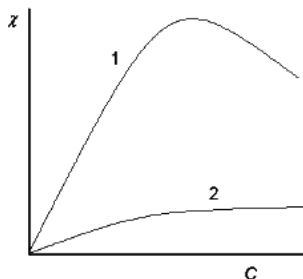
**Т а б л и ц а 6.1. Предельные значения подвижности ионов при 298 К ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ )**

Катионы	$l_K$	Анионы	$l_A$
$\text{Ag}^+$	6,91	$\text{Br}^-$	7,81
$1/3\text{Al}^{3+}$	6,30	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,09
$1/2\text{Ba}^{2+}$	6,36	$1/2\text{CO}_3^{2-}$	6,93
$1/2\text{Ca}^{2+}$	5,95	$1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	7,36
$1/2\text{Co}^{2+}$	5,28	$\text{Cl}^-$	7,63
$1/2\text{Cu}^{2+}$	5,66	$\text{HCO}_3^-$	4,45
$\text{H}^+$	35,00	$\text{HCOO}^-$	5,40
$\text{K}^+$	7,35	$\text{HS}^-$	6,50
$\text{Na}^+$	5,03	$\text{I}^-$	7,88
$\text{NH}_4^+$	7,35	$\text{NO}_3^-$	7,14
$1/2\text{Ni}^{2+}$	5,40	$\text{OH}^-$	19,90
$1/2\text{Zn}^{2+}$	5,66	$1/2\text{SO}_4^{2-}$	7,98

Из табл. 6.1 видно, что основная часть ионов имеет близкие значения  $l$ , только ионы водорода (точнее – ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) и гидроксила обладают аномально высокой подвижностью.



Связано это с тем, что все остальные ионы перемещаются путем обычной миграции, тогда как эти два иона – с помощью эстафетного механизма  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$  Такой механизм миграции оказывается гораздо более эффективным, так как ионы перемещаются не сами по себе вместе с гидратной оболочкой, а передают по эстафете лишь свой заряд. Эстафетный механизм движения связан с разрывом связей. Ковалентная связь в молекуле воды много прочнее связи в ионе гидроксония, поэтому подвижность гидроксила существенно ниже. Удельная электропроводность зависит от концентрации как для сильных, так и для слабых электролитов (рис. 6.1).



**Рис. 6.1. Зависимость удельной электропроводности  $\chi$  от концентрации для растворов сильного (1) и слабого (2) электролита**

Как для сильного, так и для слабого электролита в разбавленных растворах электропроводность с ростом концентрации повышается. В разбавленных растворах  $I_K$  и  $I_A$  от концентрации не зависит,  $\alpha$  – постоянна и рост электропроводности обусловлен только ростом концентрации ионов. Для сильного электролита  $\alpha \approx 1$  при всех концентрациях раствора. Для него при более высоких  $c$  ионов становится в растворе много, их концентрация возрастает и они начинают взаимодействовать, образовывать, как говорят, ионную атмосферу. Электростатическое притяжение ионов приводит к тому, что уменьшается их подвижность. Причем, уменьшение подвижности с ростом концентрации происходит достаточно круто, что приводит к резкому падению электропроводности раствора сильного электролита при больших концентрациях (рис. 6.1, кривая 1).

Для слабого электролита повышение концентрации приводит к ослаблению зависимости  $\chi$  от  $c$ . При максимальных концентрациях эта зависимость исчезает, значение  $\chi$  практически достигает предела. Ионов в концентрированных слабых электролитах мало, электростатическое взаимодействие несущественно, подвижность постоянна. Но здесь с ростом  $c$  уменьшается степень диссоциации  $\alpha = (K_d / c)^{1/2}$ , что и приводит к такой зависимости  $\chi$  от  $c$ .

**Анализ изотерм позволяет сделать следующие выводы:**

Удельная электрическая проводимость максимальна у растворов сильных кислот и несколько меньше у растворов сильных оснований, что объясняется полной диссоциацией этих электролитов и высокой подвижностью ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

Наименьшие значения во всем интервале концентраций имеет удельная электрическая проводимость растворов слабых электролитов ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) в связи с низкой концентрацией ионов в их растворах.

Удельная электрическая проводимость растет с концентрацией до некоторых максимальных значений, что отвечает увеличению количества ионов в единице объема раствора. Достигнув максимума, удельная электрическая проводимость начинает снижаться, несмотря на рост концентрации электролита. Подобный характер зависимости  $\chi = f(c)$  связан у сильных электролитов с уменьшением подвижности ионов из-за возрастающего по мере увеличения концентрации раствора межионного взаимодействия, а у слабых электролитов – со снижением степени электролитической диссоциации, а значит, с уменьшением количества ионов.

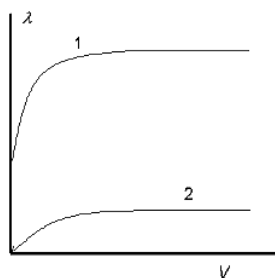
При снижении концентрации электролита до очень малых значений (при  $c \rightarrow 0$ ) удельная электрическая проводимость растворов электролитов стремится к удельной электрической проводимости чистой воды ( $10^{-6}$ - $10^{-5}$  См/м).

Увеличение температуры повышает удельную электрическую проводимость, так как возрастают подвижность ионов и степень электролитической диссоциации слабого электролита.

Для объяснения процессов, происходящих в растворах и обусловленных свойствами растворенного вещества, вместо удельной электрической проводимости часто используют молярную электрическую проводимость (эквивалентная электропроводность), обозначаемую символом  $\lambda$ .

Молярная электрическая проводимость электролита ( $\lambda$ ) равна удельной электрической проводимости его раствора с концентрацией 1 моль/м<sup>3</sup>.

Между значениями удельной и молярной электрической проводимости существует соотношение:  $\lambda = \chi / c$ , где  $\chi$  – удельная электрическая проводимость, См/м;  $c$  – концентрация электролита в растворе, моль/м<sup>3</sup>. Молярная электрическая проводимость в СИ выражается в См · м<sup>2</sup>/моль. Поскольку в аналитической практике молярная концентрация  $c$  выражается в моль/л (1 моль/л = 10<sup>3</sup> моль/м<sup>3</sup>), то  $\lambda = \chi / c = \chi / 1000c$  (См · м<sup>2</sup>/моль). Влияние концентрации на величину молярной электрической проводимости наиболее четко проявляется, если построить зависимость ее от разбавления, т. е. от величины  $1/c$ , характеризующей объем раствора, содержащий 1 моль электролита. Как видно из рис. 6.2, значение молярной электрической проводимости любого электролита при разбавлении раствора (при  $c \rightarrow 0$ ) увеличивается, стремясь к постоянной и специфической для каждого электролита величине, называемой предельной молярной электрической проводимостью и обозначаемой  $\lambda^\circ$ .

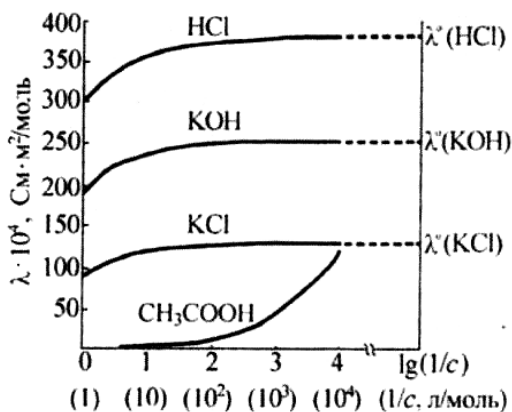


**Рис.6.2.** Зависимость молярной электрической проводимости  $\lambda$  от разбавления для растворов сильного (1) и слабого (2) электролита

Предельной молярной электрической проводимостью электролита ( $\lambda^\circ$ ) называется значение молярной электрической проводимости его бесконечно разбавленного раствора.

Увеличение  $\lambda$  при  $c \rightarrow 0$  связано у слабых электролитов с ростом степени диссоциации при разбавлении раствора ( $\alpha \rightarrow 1$  при  $c \rightarrow 0$ ), т. е. связано с увеличением количества ионов, образующих 1 моль электролита при данной температуре. Так как даже при очень большом разбавлении полная диссоциация слабого электролита не достигается, то экспериментально значения  $\lambda^\circ$  для слабого электролита не могут быть измерены. Значения этих величин находят расчетными методами.

У сильных электролитов при бесконечном разбавлении уменьшается межионное взаимодействие, подвижность ионов достигает предельных значений  $u^\circ$ , поэтому молярная электрическая проводимость перестает зависеть от концентрации и становится постоянной величиной. Практически это наблюдается уже при концентрациях  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  моль/л, что позволяет определять значения  $\lambda^\circ$  сильных электролитов экспериментально (рис.6.3).



**Рис. 6.3.** Зависимость молярной электрической проводимости от разбавления

Молярная электрическая проводимость при данном разбавлении  $\lambda$  всегда меньше значения предельной молярной электрической проводимости  $\lambda^\circ$ . Отношение  $\lambda/\lambda^\circ$  характеризует:

для слабого электролита – степень его диссоциации при данной концентрации раствора  $\alpha = \lambda/\lambda^\circ$ ;

для сильного электролита – коэффициент электрической проводимости при данной концентрации  $f_{эл} = \lambda/\lambda^\circ$ .

коэффициент электрической проводимости характеризует межйонные и ион-дипольные взаимодействия в растворе. При разбавлении  $f_{эл} \rightarrow 1$

**При бесконечном разбавлении каждый сорт ионов, присутствующих в растворе, переносит электричество независимо от других ионов и вносит в суммарную электрическую проводимость раствора определенный и постоянный вклад, пропорциональный заряду, подвижности и концентрации ионов. В соответствии с этим вводится понятие о предельной молярной электрической проводимости ионов - катионной  $\lambda^\circ_+$  и анионной  $\lambda^\circ_-$ .**

Предельной молярной электрической проводимостью иона называется количество электричества, переносимое 1 моль ионов данного сорта в бесконечно разбавленном растворе в однородном электрическом поле напряженностью 1В/м через поперечное сечение раствора площадью 1 м<sup>2</sup> за 1 секунду.

**Предельную молярную электрическую проводимость иона можно рассчитать по формуле:**

$$\lambda^\circ_{\pm} = u^\circ z q_e N_A = u^\circ_{\pm} |z| F = 96\,500 u^\circ_{\pm} z$$

где  $u^\circ$  - предельная подвижность иона, м<sup>2</sup>/(В • с);  $z$  - заряд иона;  $q_e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл - величина элементарного заряда;  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> - число Авогадро;  $F = 96\,500$  Кл/моль - число Фарадея. Значения  $u^\circ_{\pm}$  и  $\lambda^\circ_{\pm}$  для ионов, входящих в состав биологических систем приведены в справочнике.

**Значения предельной молярной электрической проводимости ионов позволяют рассчитать предельную молярную электрическую проводимость данного электролита на основании закона Кольрауша<sup>^</sup>**

Предельная молярная электрическая проводимость данного электролита равна сумме предельных молярных проводимостей ионов, входящих в его состав.

**В общем виде применительно к электролиту типа  $K_t A_n$ , диссоциирующему по уравнению**



**закон Кольрауша записывается так:**

$$\lambda^\circ(K_t A_n) = n \lambda^\circ_+(K^{m+}) + m \lambda^\circ_-(A^{n-})$$

**где  $n$  и  $t$  - формульные индексы;  $\lambda^\circ_+(K^{m+})$  и  $\lambda^\circ_-(A^{n-})$  - предельные ионные проводимости катиона и аниона соответственно.**

На основе экспериментально определенной величины  $\lambda$  для исследуемого раствора и величины  $\lambda^\circ$ , вычисленной для соответствующего электролита по закону Кольрауша, можно рассчитать:

степень диссоциации слабого электролита в растворе  $\alpha = \lambda/\lambda^\circ$ ;

константу его диссоциации  $K - c\alpha^2/(1-\alpha) = c(\lambda/\lambda^\circ)^2/(1-\lambda/\lambda^\circ)$ ;

коэффициент электрической проводимости сильного электролита в растворе  $f_{эл} = \lambda/\lambda^\circ$ .

Зависимость электрической проводимости от природы электролита и его концентрации позволяет использовать это свойство для изучения поведения электролитов в растворах, для исследования механизмов реакций, протекающих с участием электролитов, для количественного определения ряда веществ. Введение электродов в анализируемые системы позволяет вести непрерывный контроль за ходом многих процессов, в том числе и биохимических.

Кондуктометрией называется метод анализа, основанный на определении электрической проводимости жидких сред.

Кондуктометрическое титрование – это метод физико-химического анализа растворов, основанный на измерении электропроводности исследуемого раствора при добавлении к нему титранта. В исследуемом растворе могут протекать разнообразные химические реакции (реакции

нейтрализации, осаждения, замещения, окисления-восстановления, комплексообразования и др.). Кондуктометрическое титрование применяют для анализа водных и неводных растворов, физиологических и биологических жидкостей, окрашенных растворов, растворов с малой концентрацией или растворов, содержащих несколько растворенных веществ. Измеряемой величиной является удельная электропроводность – величина, отражающая состав и свойства раствора. В результате протекающих при титровании реакций изменяется состав раствора. Ионы с одной подвижностью заменяются на ионы с другой подвижностью, что вызывает изменение удельной электропроводности. Кондуктометрическое титрование складывается из трех основных действий:

1) измерения удельной электропроводности титруемого раствора при добавлении к нему отмеренного количества рабочего раствора – титранта;

2) построения по этим данным графической зависимости удельной электропроводности (ось ординат) от объема раствора титранта (ось абсцисс);

3) установления точки эквивалентности по скачкообразному изменению характера кривой титрования (резкое изменение наклона).

Можно строить график зависимости сопротивления  $R$  от объема титранта. Сопротивление  $R$  меняется при титровании в обратном порядке по отношению к электропроводности, линии будут кривыми, но абсцисса точки, отвечающей моменту эквивалентности, остается на том же месте.

## ЛЕКЦИЯ №7 “Электрохимия”

### План

1. Электрические потенциалы на фазовых границах
2. Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента
3. Электродный потенциал. Уравнение Нернста
4. Классификация электродов
5. Окислительно-восстановительные электроды

### 1. Электрические потенциалы на фазовых границах

При соприкосновении проводника первого рода (электрода) с полярным растворителем (водой) либо раствором электролита на границе электрод – жидкость возникает т.н. двойной электрический слой (ДЭС). В качестве примера рассмотрим медный электрод, погруженный в воду либо в раствор сульфата меди.

При погружении медного электрода в воду часть ионов меди, находящихся в узлах кристаллической решетки, в результате взаимодействия с диполями воды будет переходить в раствор. Возникающий при этом на электроде отрицательный заряд будет удерживать перешедшие в раствор ионы в приэлектродном пространстве – образуется двойной электрический слой (рис. 7.1а)

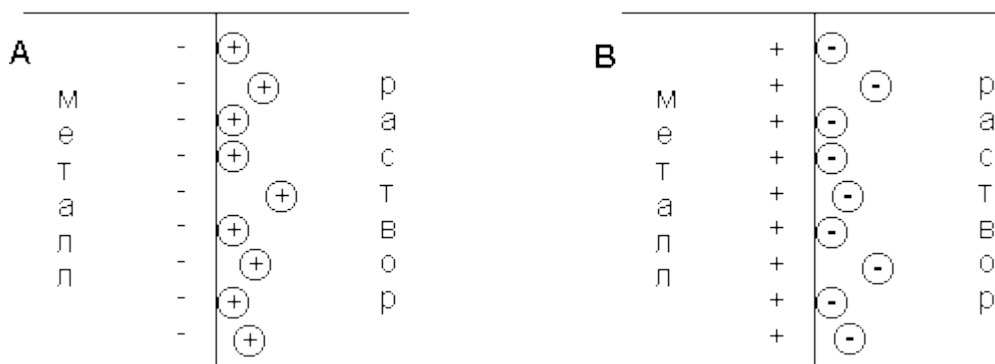


Рис. 7.1. Схема двойного электрического слоя на границе электрод-раствор

Отрицательный заряд на электроде будет препятствовать дальнейшему переходу ионов меди в раствор, и через некоторое время установится динамическое равновесие, которое можно од-

нозначно охарактеризовать потенциалом электрического поля ДЭС  $\Phi$ , зависящего от заряда на электроде, или некоторой равновесной концентрацией ионов в приэлектродном слое  $C_0$ . При погружении медного электрода в раствор  $\text{CuSO}_4$ , содержащий ионы меди в концентрации  $C$  возможны три случая:

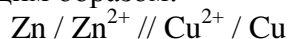
1.  $C < C_0$ . Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое меньше равновесной, начнется переход ионов из электрода в раствор; электрод заряжается отрицательно, в поверхностном слое раствора катионов будет больше, чем анионов (рис. 7.1. а).

2.  $C > C_0$ . Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое больше равновесной, начнется переход ионов из раствора в электрод; на электроде возникает положительный заряд и в поверхностном слое преобладают анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  (рис. 7.1. б).

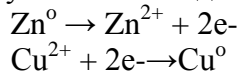
3.  $C = C_0$ . Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое равна равновесной (такие растворы называют нулевыми), заряд на электроде не возникает, двойной электрический слой не образуется.

## 2. Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента

Рассмотрим простейший гальванический элемент Даниэля – Якоби, состоящий из двух полу-элементов – цинковой и медной пластин, помещенных в растворы сульфатов цинка и меди соответственно, которые соединены между собой посредством электролитического ключа – например, полоски бумаги, смоченной раствором какого-либо электролита. Схематически данный элемент изображается следующим образом:



На поверхности каждого из электродов имеет место динамическое равновесие перехода ионов металла из электрода в раствор и обратно, характеризуемое потенциалом ДЭС (зарядом на электроде  $q$ ). Если соединить медный и цинковый электроды металлическим проводником, немедленно произойдет перераспределение зарядов – электроны начнут перемещаться с электрода с более отрицательным зарядом (в нашем случае – цинкового) на электрод с более положительным зарядом (медный), т.е. в проводнике возникнет электрический ток. Изменение величины заряда каждого из электродов нарушает равновесие – на цинковом электроде начнется процесс перехода ионов из электрода в раствор (окисление металла), на медном – из раствора в электрод (восстановление металла); при этом протекание процесса на одном электроде обуславливает одновременное протекание противоположного процесса на другом:



Электрод, на котором при работе гальванического элемента протекает процесс окисления, называется анодом, электрод, на котором идет процесс восстановления – катодом. При схематическом изображении гальванических элементов слева записывают анод, справа – катод (стандартный водородный электрод всегда записывают слева). Суммарный окислительно-восстановительный процесс, происходящий в гальваническом элементе, выражается следующим уравнением:  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^0 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$

Т.о., гальванический элемент можно определить как прибор для преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления. Работа, которую может совершить электрический ток, вырабатываемый гальваническим элементом, определяется разностью электрических потенциалов между электродами (называемой обычно просто разностью потенциалов)  $\Delta\Phi$  и количеством прошедшего по цепи электричества. Работа тока гальванического элемента (и, следовательно, разность потенциалов), будет максимальна при его обратимой работе, когда процессы на электродах протекают бесконечно медленно и сила тока в цепи бесконечно мала. Максимальная разность потенциалов, возникающая при обратимой работе гальванического элемента, есть электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.

## 3. Электродный потенциал. Уравнение Нернста

ЭДС гальванического элемента  $E$  удобно представлять в виде разности некоторых величин, характеризующих каждый из электродов – электродных потенциалов; однако для точного определения этих величин необходима точка отсчета – точно известный электродный потенциал

какого-либо электрода. Электродным потенциалом электрода  $\varepsilon$  называется ЭДС элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода (см. ниже), электродный потенциал которого принят равным нулю. При этом знак электродного потенциала считают положительным, если в таком гальваническом элементе испытуемый электрод является катодом, и отрицательным, если испытуемый электрод является анодом. Необходимо отметить, что иногда электродный потенциал определяют как "разность потенциалов на границе электрод – раствор", т.е. считают его тождественным потенциалу ДЭС, что не вполне правильно (хотя эти величины взаимосвязаны).

Величина электродного потенциала металлического электрода зависит от температуры и активности (концентрации) иона металла в растворе, в который опущен электрод; математически эта зависимость выражается уравнением Нернста (здесь  $F$  – постоянная Фарадея,  $z$  – заряд иона):

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \approx \varepsilon^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln[M^{z+}]$$

В уравнении Нернста  $\varepsilon^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал, равный потенциалу электрода при активности иона металла, равной 1 моль/л. Стандартные электродные потенциалы электродов в водных растворах составляют ряд напряжений. Величина  $\varepsilon^{\circ}$  есть мера способности окисленной формы элемента или иона принимать электроны, т.е. восстанавливаться. Иногда различием между концентрацией и активностью иона в растворе пренебрегают, и в уравнении Нернста под знаком логарифма фигурирует концентрация ионов в растворе. Величина электродного потенциала определяет направление процесса, протекающего на электроде при работе гальванического элемента. На полуэлементе, электродный потенциал которого имеет большее (иногда говорят – более положительное) значение, будет протекать процесс восстановления, т.е. данный электрод будет являться катодом.

Рассмотрим расчёт ЭДС элемента Даниэля – Якоби с помощью уравнения Нернста. ЭДС всегда является положительной величиной и равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{Zn} \quad \varepsilon_{Cu} = \varepsilon^{\circ}_{Cu} + \frac{RT}{2F} \ln[Cu^{2+}] \quad \varepsilon_{Zn} = \varepsilon^{\circ}_{Zn} + \frac{RT}{2F} \ln[Zn^{2+}]$$

$$E = \varepsilon^{\circ}_{Cu} + \frac{RT}{2F} \ln[Cu^{2+}] - \varepsilon^{\circ}_{Zn} - \frac{RT}{2F} \ln[Zn^{2+}]$$

$$E = \varepsilon^{\circ}_{Cu} - \varepsilon^{\circ}_{Zn} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

Как видно из уравнения, ЭДС элемента Даниэля – Якоби зависит от концентрации (точнее говоря, активности) ионов меди и цинка; при их равных концентрациях ЭДС элемента будет равна разности стандартных электродных потенциалов:

$$E = \varepsilon^{\circ}_{Cu} - \varepsilon^{\circ}_{Zn}$$

Анализируя уравнение, можно определить предел необратимой работы гальванического элемента. Поскольку на аноде идет процесс окисления цинка, концентрация ионов цинка при необратимой работе гальванического элемента постоянно увеличивается; концентрация ионов меди, напротив, уменьшается. Отношение концентраций ионов меди и цинка постоянно уменьшается и логарифм этого отношения при  $[Cu^{2+}] < [Zn^{2+}]$  становится отрицательным. Т.о., разность потенциалов при необратимой работе гальванического элемента непрерывно уменьшается; при  $E = 0$  (т.е.  $\varepsilon_k = \varepsilon_a$ ) гальванический элемент не может совершать работу (необратимая работа гальванического элемента может прекратиться также и в результате полного растворения цинкового анода).

Уравнение объясняет также и работоспособность т.н. концентрационных цепей – гальванических элементов, состоящих из двух одинаковых металлических электродов, опущенных в растворы соли этого металла с различными активностями  $a_1 > a_2$ . Катодом в этом случае будет

являться электрод с большей концентрацией, т.к. стандартные электродные потенциалы обоих электродов равны; для ЭДС концентрационного гальванического элемента получаем:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Единственным результатом работы концентрационного элемента является перенос ионов металла из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Т.о., работа электрического тока в концентрационном гальваническом элементе – это работа диффузионного процесса, который проводится обратимо в результате пространственного разделения его на два противоположных по направлению обратимых электродных процесса.

#### 4. Классификация электродов

По типу электродной реакции все электроды можно разделить на две группы.

**Электроды первого рода.** К электродам первого рода относятся электроды, состоящие из металлической пластинки, погруженной в раствор соли того же металла. При обратимой работе элемента, в который включен электрод, на металлической пластинке идет процесс перехода катионов из металла в раствор либо из раствора в металл. Т.о., электроды первого рода обратимы по катиону и их потенциал связан уравнением Нернста с концентрацией катиона (к электродам первого рода относят также и водородный электрод).

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \approx \varepsilon^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}]$$

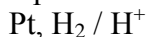
**Электроды второго рода.** Электродами второго рода являются электроды, в которых металл покрыт малорастворимой солью этого металла и находится в растворе, содержащем другую растворимую соль с тем же анионом. Электроды этого типа обратимы относительно аниона и зависимость их электродного потенциала от температуры и концентрации аниона может быть записана в следующем виде:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln [A^{z-}]$$

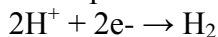
#### Электроды сравнения

Для определения электродного потенциала элемента необходимо измерить ЭДС гальванического элемента, составленного из испытуемого электрода и электрода с точно известным потенциалом – электрода сравнения. В качестве примеров рассмотрим водородный, каломельный и хлорсеребряный электроды.

Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, омываемую газообразным водородом, погруженную в раствор, содержащий ионы водорода. Адсорбируемый платиной водород находится в равновесии с газообразным водородом; схематически электрод изображают следующим образом:



Электрохимическое равновесие на электроде можно рассматривать в следующем виде:



Потенциал водородного электрода зависит от активности ионов  $H^+$  в растворе и давления водорода; потенциал стандартного водородного электрода (с активностью ионов  $H^+$  1 моль/л и давлением водорода 101.3 кПа) принят равным нулю. Поэтому для электродного потенциала нестандартного водородного электрода можно записать:

$$\varepsilon_H = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2}$$

**Каломельный электрод.** Работа с водородным электродом довольно неудобна, поэтому в качестве электрода сравнения часто используется более простой в обращении каломельный электрод, величина электродного потенциала которого относительно стандартного водородного электрода точно известна и зависит только от температуры. Каломельный электрод состоит из ртутного электрода, помещенного в раствор KCl определенной концентрации и насыщенный каломелью  $Hg_2Cl_2$ :



Каломельный электрод обратим относительно анионов хлора и уравнение Нернста для него имеет вид:

$$\varepsilon_{\text{к.л.м}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{к.л.м}} - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^{-}]$$

*Хлорсеребряный электрод.* В качестве электрода сравнения используют также другой электрод второго рода – хлорсеребряный, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра и помещённую в раствор хлорида калия. Хлорсеребряный электрод также обратим относительно анионов хлора:



Величина потенциала хлорсеребряного электрода зависит от активности ионов хлора; данная зависимость имеет следующий вид:

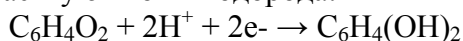
$$\varepsilon_{\text{х.с}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{х.с}} - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^{-}]$$

Чаще всего в качестве электрода сравнения используется насыщенный хлорсеребряный электрод, потенциал которого зависит только от температуры. В отличие от каломельного, он устойчив при повышенных температурах и применим как в водных, так и во многих неводных средах.

#### Индикаторные электроды.

Электроды, обратимые относительно иона водорода, используются на практике для определения активности этих ионов в растворе (и, следовательно, рН раствора) потенциометрическим методом, основанном на определении потенциала электрода в растворе с неизвестным рН и последующим расчетом рН по уравнению Нернста. В качестве индикаторного электрода может использоваться и водородный электрод, однако работа с ним неудобна и на практике чаще применяются хингидронный и стеклянный электроды.

Хингидронный электрод, относящийся к классу окислительно-восстановительных электродов (см. ниже), представляет собой платиновую проволоку, опущенную в сосуд с исследуемым раствором, в который предварительно помещают избыточное количество хингидрона  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  – соединения хинона  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  и гидрохинона  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ , способных к взаимопревращению в равновесном окислительно-восстановительном процессе, в котором участвуют ионы водорода:



Хингидронный электрод является т.н. окислительно-восстановительным электродом; зависимость его потенциала от активности ионов водорода имеет следующий вид:

$$\varepsilon_{\text{х.г}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{х.г}} + \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^{+}] = \varepsilon^{\circ}_{\text{с.х.г}} - 2.3 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

Стеклянный электрод, являющийся наиболее распространенным индикаторным электродом, относится к т.н. ионоселективным или мембранным электродам. В основе работы таких электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов; ионоселективные электроды могут быть обратимы как по катиону, так и по аниону.

Принцип действия мембранного электрода заключается в следующем. Мембрана, селективная по отношению к некоторому иону (т.е. способная обмениваться этим ионом с раствором), разделяет два раствора с различной активностью этого иона. Разность потенциалов, устанавливающаяся между двумя сторонами мембраны, измеряется с помощью двух электродов. При соответствующем составе и строении мембраны её потенциал зависит только от активности иона, по отношению к которому мембрана селективна, по обе стороны мембраны.

Наиболее часто употребляется стеклянный электрод в виде трубки, оканчивающейся тонкостенным стеклянным шариком. Шарик заполняется раствором  $\text{HCl}$  с определенной активностью ионов водорода; в раствор погружен вспомогательный электрод (обычно хлорсеребряный). Потенциал стеклянного электрода с водородной функцией (т.е. обратимого по отношению к иону  $\text{H}^{+}$ ) выражается уравнением



$$\varepsilon_{\text{ст}} = \varepsilon_{\text{ст}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] = \varepsilon_{\text{ст}}^{\circ} - 2.3 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

Необходимо отметить, что стандартный потенциал  $\varepsilon_{\text{ст}}$  для каждого электрода имеет свою величину, которая со временем изменяется; поэтому стеклянный электрод перед каждым измерением pH калибруется по стандартным буферным растворам с точно известным pH.

### 5. Окислительно-восстановительные электроды

В отличие от описанных электродных процессов в случае окислительно-восстановительных электродов процессы получения и отдачи электронов атомами или ионами происходят не на поверхности электрода, а только в растворе электролита. Если опустить платиновый (или другой инертный) электрод в раствор, содержащий двух- и трехзарядные ионы железа и соединить этот электрод проводником с другим электродом, то возможно либо восстановление ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  за счет электронов, полученных от платины, либо окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  с передачей электронов платине. Сама платина в электродном процессе не участвует, являясь лишь переносчиком электронов. Такой электрод, состоящий из инертного проводника первого рода, помещенного в раствор электролита, содержащего один элемент в различных степенях окисления, называется окислительно-восстановительным или редокс-электродом.

Потенциал окислительно-восстановительного электрода также определяют относительно стандартного водородного электрода:  $\text{Pt}, \text{H}_2 / 2\text{H}^+ // \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} / \text{Pt}$

Зависимость потенциала редокс-электрода  $\varepsilon_{\text{RO}}$  от концентрации (активности) окисленной [Ox] и восстановленной форм [Red] для окислительно-восстановительной реакции, в которой не участвуют никакие другие частицы, кроме окислителя и восстановителя, имеет следующий вид (здесь  $n$  – число электронов, участвующих в элементарном акте окислительно-восстановительной реакции):

$$\varepsilon_{\text{RO}} = \varepsilon_{\text{RO}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Из данного выражения следует уравнение для потенциала металлического электрода (III.40), т.к. активность атомов металла (восстановленной формы) в материале электрода равна единице.

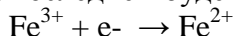
В случае более сложных систем в выражении для окислительно-восстановительного потенциала фигурируют концентрации всех участвующих в реакции соединений, т.е. под окисленной формой следует понимать все соединения в левой части уравнения реакции  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}$ , а под восстановленной – все соединения в правой части уравнения.

Так, для окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием ионов водорода  $\text{Ox} + n\text{e}^- + m\text{H}^+ \rightarrow \text{Red}$ , уравнение Нернста будет записываться следующим образом:

$$\varepsilon_{\text{RO}} = \varepsilon_{\text{RO}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]}$$

При составлении гальванических элементов с участием редокс-электрода электродная реакция на последнем в зависимости от природы второго электрода может быть либо окислительной, либо восстановительной. Например, если составить гальванический элемент из электрода  $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$  и второго электрода, имеющего более положительный электродный потенциал, то при работе элемента редокс-электрод будет являться анодом, т.е. на нем будет протекать процесс окисления:  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

Если потенциал второго электрода будет меньше, чем потенциал электрода  $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ , то на последнем будет протекать реакция восстановления и он будет являться катодом:



Знание величин электродных потенциалов позволяет определить возможность и направление самопроизвольного протекания любой окислительно-восстановительной реакции при одновременном наличии в растворе двух или более окислительно-восстановительных пар. Восстановленная форма любого элемента или иона будет восстанавливать окисленную форму другого элемента или иона, имеющего более положительный электродный потенциал.

## ЛЕКЦИЯ № 8 “Коллоидные растворы”

### План

1. Признаки объектов коллоидной химии и количественные характеристики дисперсных систем
2. Классификация дисперсных систем
3. Методы получения дисперсных систем
4. Строение коллоидных частиц (мицелл)
5. Свойства коллоидных растворов
6. Устойчивость коллоидных растворов
7. Коагуляция неорганических гидрозолей

### 1. Признаки объектов коллоидной химии и количественные характеристики дисперсных систем

Дисциплина, к изучению которой мы приступаем, до настоящего времени не получила общепринятого наименования, но при этом имеет точную дату своего возникновения – 1861г.

Исторически первым было название - «коллоидная химия». Это было связано с тем, что в 1861г. английский химик Томас Грэм (1805-1869), один из основателей и первый президент Лондонского химического общества опубликовал работу, в которой сделал попытку классификации веществ по способности их растворов кристаллизоваться и диффундировать через полупроницаемые мембраны. Все вещества были им разделены на два класса: кристаллоиды (быстро диффундируют и способны к кристаллизации) и коллоиды (не диффундируют и не кристаллизуются). Согласно представлениям Грэма коллоиды, в отличие от кристаллоидов, не дают истинных растворов, имеют повышенную вязкость и неустойчивы во времени. К ним он отнес такие природные вещества как оксиды алюминия, железа, цинка, белки, танин, декстрины, крахмал, агар-агар, казеин и т.д. Большинство из приведенных веществ по своему физическому состоянию напоминают, либо используются для приготовления клеев, а клей по-гречески “colla”. Однако, уже в 1869 г. профессор Киевского университета Борщов сформулировал представления о коллоидах не как об особом классе веществ, а как о **состоянии**, присущем многим веществам, в том числе и кристаллоидам. В последствие это положение было подтверждено многими работами и показано, что даже такие кристаллические вещества как поваренная соль и металлы могут быть переведены в коллоидное состояние. Таким образом, термин “коллоид” означает особое состояние вещества, в котором могут находиться практически все известные тела. Это состояние характеризуется высокой степенью раздробленности (дисперсности) вещества, развитой удельной поверхностью с присущими ей многочисленными поверхностными явлениями. В связи с этим более современным наименованием дисциплины является «Коллоидная химия». Этой дисциплиной заканчивается изучение общехимических курсов и начинается изучение прикладных, т.к. изучаемые в ней законы и принципы сопровождают биохимические процессы. Поверхностные явления, как правило, происходят самопроизвольно, значит, присущи всем телам, имеющим реальные поверхности. Далее объектами изучения являются системы, в которых хотя бы один компонент находится в дисперсном, т.е. в раздробленном состоянии.

Коллоидная химия – это наука о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем. Представления «коллоидной химии» используются в:

Материаловедении – «нанохимия», порошковая металлургия, механохимия и т.д.

Строительные материалы – бетоны, пенопласты, краски

Экологии – аэрозоли, очистка вод, пыль

Медицина – биологические процессы, механизмы влияния на организм

Метеорология – облака, туманы

Почвоведение – капиллярные эффекты

Косметология, фармацевтика – изготовление средств и лекарств

Пищевая промышленность – изготовление шоколада, майонеза, сладостей, маргарина

Текстильная и бумажная промышленность – качество окрашивания, печатания

Ежегодно изготавливаются миллионы тонн веществ в коллоидном состоянии.

Выделившись из физической химии коллоидная химия во многом вобрала ее терминологию:

Вещество, распределенное в виде отдельных частиц (твердых частиц, капель жидкости, пузырьков газа и т. д.), называется **дисперсной фазой**. **Фаза** – совокупность частей системы тождественных по составу и термодинамическим свойствам.

Вещество, в котором распределена дисперсная фаза – **дисперсионной средой**. Дисперсная фаза нерастворима в дисперсионной среде и отделена от нее поверхностью раздела. Дисперсные системы различаются степенью дробления дисперсной фазы.

Система, в которой одно вещество раздроблено и распределено в массе другого вещества, называется **дисперсной системой**.

Система, состоящая из двух и более фаз, называется **гетерогенной**. Дисперсные системы всегда **гетерогенные** (гетерофазные). Граница фаз называется **межфазной поверхностью раздела**.

Вещество, находящееся в дисперсном состоянии, называется дисперсной фазой.

Среда, в которой распределены частицы дисперсной фазы, называется **дисперсионной средой**.

Дисперсная система минимум двухфазна (фаза + среда). Отсюда объектом изучения коллоидной химии присущи два основных признака: **гетерогенность** (качественный признак) и **дисперсность** (количественный признак). Сюда можно отнести: сыпучие и пористые тела, полимеры, строительные материалы, почвы, сплавы, волокна, биологические ткани (человек – ходячий коллоид), продукты питания, лекарства, косметика, облака, туманы и т.д.

### **Количественные характеристики дисперсных систем**

Степень измельчения (дробления) вещества называется степенью дисперсности.

Для характеристики дисперсных систем используют три основных величины:

1. Поперечный размер частиц ( $\varnothing$ , ребро куба) –  $d$ ;  $[d]=\text{см, м}$

2. Дисперсность ( $D$ ) – величина, обратная поперечному размеру частиц:  $D=1/d$ ;  $[D]=\text{см}^{-1}, \text{м}^{-1}$

Физический смысл – число частиц, расположенных на длине 1 см или  $1\text{м}^3$ . Физический смысл ( $S_{\text{уд}}$ ) – это межфазная поверхность ( $S_{1,2}$ ), приходящаяся на единицу объема ( $V$ ) или единицу массы ( $m$ ) В зависимости от размера частиц системы могут быть моно- и полидисперсные. Реальные системы - полидисперсные.



## **2. Классификация дисперсных систем**

### **1. По степени дисперсности**

- Грубодисперсные  $d \geq 10^{-5}\text{м}$  (10 мкм) – пыли, пески.
- Микрогетерогенные  $10^{-5} - 10^{-7}\text{м}$  – эмульсии, суспензии, пены.
- Коллоидно-дисперсные в жидкой среде (золи)  $10^{-7} - 10^{-9}$  (истинно коллоидные) – гидрозоли, органозоли, аэрозоли

- Молекулярно или ионодисперсные (истинные растворы)  $< 10^{-9}\text{м}$

Частицы зольей невидимы в оптический микроскоп, водные системы прозрачны, фильтруются через обычные фильтры.

Самую большую  $S_{\text{уд}}$  имеют коллоидные растворы, в истинных растворах межфазные поверхности отсутствуют. Коллоидные системы реальные как правило полидисперсны.

## 2. По степени взаимодействия между частицами дисперсной фазы

Свободнодисперсные – частицы не связаны, это системы, обладающие текучестью, как обычные жидкости и растворы (коллоидные растворы, взвеси, суспензии)

Связнодисперсные – это структурированные системы, имеющие пространственную сетку, каркас и приобретающие свойства полутвердых тел (гели, пористые тела, аморфные осадки)

- при  $d_{\text{пор}} < 2\text{нм}$  – микропористые
- 2 – 200нм – переходные
- > 200нм – макропористые

## 3. По взаимодействию между дисперсной фазой и дисперсионной средой (для жидкой среды)

Системы с интенсивным взаимодействием фазы и среды с образованием, например в жидкостях, на поверхности дисперсной фазы сольватных слоев называются лиофильными (гидрофильными). При слабом взаимодействии дисперсной фазы и дисперсионной среды системы называются лиофобными (гидрофобными).

## 4. По топографическому признаку (учитывается различие в форме частиц)

- ✓ Корпускулярные (частицы малы во всех измерениях)
- ✓ Фибриллярные (волокнистые – частицы малы по двум измерениям)
- ✓ Ламинарные (пленочные – малой является только толщина)

Если минимальные размеры частиц в этих системах близки, то и удельные поверхности их близки

## 5. По агрегатному состоянию

И дисперсная фаза и дисперсионная среда могут быть в трех агрегатных состояниях (твердое, жидкое, газообразное). Комбинируя попарно эти агрегатные состояния можно получить 9 различных состояний.

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условн. обознач.	Примеры
газ	1.газ	$г_1/г_2$	смеси некоторых газов при высоких давлениях
	2.жидкость	ж/г	туманы, облака, аэрозоли
	3.твердое	т/г	дымы, пыль, аэрозоли
жидкость	1.газ	г/ж	пены (пивная, противопожарная, пастила)
	2.жидкость	$ж_1/ж_2$	эмульсии (молоко, нефть, кремы, латекс, майонез)
	3.твердое	т/ж	суспензии, взвеси, пасты, илы, шоколад, какао
твердое	1.газ	г/т	гели, пемза, древесный уголь, пенопласт, пенобетон, силикагель
	2.жидкость	ж/т	почвы, грунты, жемчуг
	3.твердое	$т_1/т_2$	металлические сплавы, бетоны, минералы, рубиновые стекла, амethystы, эмали, композиционные материалы

Отдельно, вне классификации стоят растворы высокомолекулярных соединений. Имея большие размеры молекул, они являются объектами изучения коллоидной химии. Занимая положение между истинными растворами и коллоидными, они не являются гетерогенными системами (нет одного признака). В то же время изучение свойств высокомолекулярных соединений представляет исключительный интерес в биологии и медицине, т.к. к ним относят растворы белков, полисахаридов, нуклеотидов.

## 3. Методы получения дисперсных систем

Всякое вещество можно получить в дисперсной системе, если создать для этого необходимые условия. Т.к. коллоиды это не особый класс веществ, а состояние, присущее всем веществам, рассмотрим методы обеспечивающее достижение этого состояния. Все методы разделяются на 2 группы. Получить вещество в коллоидном состоянии можно двумя противоположными способами: диспергированием (раздроблением) макрочастиц или конденсацией атомов или молекул. Чтобы получившиеся коллоидные частицы не слипались, необходим стабилизатор в виде ионов, молекул неорганических веществ, поверхностно – активных органических соединений или вы-

сокомолекулярных соединений. Последние, адсорбируясь, на поверхности коллоидных частиц, снижают их свободную поверхностную энергию и делают частицу устойчивой.

**Диспергационные** (вещества тонко измельчаются – диспергируют в состав дисперсионной среды)

1. **Механическое дробление** (все природные коллоидные системы). Шаровые мельницы дают  $d$  от 2-3 до 50-70 мкм. Коллоидные мельницы – за счет высоких скоростей вращения ротора в пространстве между ротором и корпусом за счет трения достигается измельчение вещества до  $d < 1$  мкм.

2. **Ультразвуковое дробление** – за счет захлопывания возникающих в жидкости полостей, возникают ударные микроволны (кавитация). Частота колебания до 800 тыс./сек.

3. **Электрическое дробление** (в вольтовой дуге или высокочастотным разрядом) (Сведберг)

4. **Химическое дробление** – пептизация  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{NaOH}$

**Для диспергирования** можно применять механическое дробление или ультразвуковые колебания. Так, твёрдые и жидкие тела измельчают на коллоидных мельницах, действующих по принципу удара, трения или вибрации.

Если распылять металлы в электрической дуге од водой или в органических жидкостях, то вначале металл испаряется до атомов, а затем происходит конденсация атомов до коллоидных частиц.

Такой метод их получения называется дисперсионно – конденсационным.

**При конденсационных методах** создаются условия для соединения атомов, молекул или ионов в коллоидные частицы. Этого можно достичь охлаждением паров, пересыщением растворов или химическими реакциями получения нерастворимых веществ. Примерами конденсации могут служить: образование водного тумана в воздухе или получение золя хлорида натрия при прибавлении спиртового раствора хлористого натрия к эфиру, в котором хлорид натрия не растворяется.

**Конденсационные** (коллоидное состояние возникает в результате объединения молекул или ионов вещества)

**Конденсационные**

**А. Физические**

1. Конденсация пара в газовой среде (туман).

2. Конденсация пара в жидкости (ртуть в холодной воде), золи металлов в электрической дуге

3. Конденсация частиц при замене растворителя (канифоль – замена спирта на воду)

4. Совместная конденсация веществ не растворимых друг в друге (золи металлов Al, Na, K в органических растворителях) – испарение и совместная конденсация в вакууме.

**Б. Химические** (называются по типу химической реакции)

1. Восстановление  $2\text{HAuCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Au} + 8\text{HCl} + 3\text{O}_2$  (метод Зигмунди)

↘ золь

золи Ag, Pt, Hg, Bi, Cu

2. Гидролиз  $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$  (золь гидроксида железа)

$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{HCl}$  очистка воды коагуляцией

3. Окисление-восстановление  $3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  (золь серы)

4. Реакция обмена  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaOH}$  (золь кремниевой кислоты)

$\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI} + \text{KNO}_3$  (золь йодида серебра)

Для получения высокодисперсных систем в жидких средах пользуются также методом пептизации. Это один из дисперсионных методов. При пептизации свежееобразованный осадок слипшихся коллоидных частиц под действием стабилизатора снова переходит в коллоидный раствор. Если взять, например, свежееосаждённый и быстро промытый осадок гидроксида железа, прибавить к нему раствор хлорного железа или соляной кислоты, то при перемещении осадок перейдет в раствор, т. е. образуется золь.

Для повышения степени дисперсности системы:

1. Смешивают очень разбавленные растворы  $C < 10^{-4}$  моль/л

2. Введение специальных веществ (стабилизаторов), которые уменьшают слипание, создавая защитную прослойку (мыло, желатин)

#### 4. Структура коллоидных частиц (мицелл)

Коллоидные системы представляют собой вид дисперсных систем с размером частиц дисперсной фазы от 1 до 100 нм. Диспергирование (дробление) растворенного вещества в истинных растворах происходит до молекул и ионов. В коллоидных системах частицы дисперсной фазы представляют собой относительно крупные агрегаты, состоящие из сотен и тысяч молекул, ионов и атомов.

Жидкие коллоидно-дисперсные системы называются коллоидными растворами или золями. От истинных растворов коллоидные растворы отличаются рядом специфических свойств: они относительно неустойчивые, частицы дисперсной фазы не проходят через мембрану, обладают малой скоростью диффузии, способны рассеивать свет.

Частица дисперсной фазы в коллоидном растворе называется мицеллой. Мицелла в целом электронейтральна. В центре мицеллы находится ядро. Ядро мицеллы представляет собой совокупность кристаллически или аморфно упакованных молекул труднорастворимого соединения. Ядро коллоидной частицы прочно адсорбирует на своей поверхности ионы определенного заряда электролита-стабилизатора, которые называются потенциалопределяющими ионами. Ионы противоположного знака, компенсирующие заряд частицы, называются противоионами. Одна часть противоионов располагается за счет электростатического взаимодействия в адсорбционном слое в непосредственной близости к ядру и удерживается частицей при ее передвижении по раствору, а вторая часть противоионов находится в диффузном слое и слабо связана с частицей. Ядро вместе с адсорбционным слоем (потенциалопределяющие ионы совместно с частью противоионов) называется гранулой. Гранула имеет заряд. Знак заряда гранулы определяется потенциалопределяющими ионами, прочно адсорбированными на поверхности ядра коллоидной частицы. Мицелла в целом электронейтральна за счет диффузного слоя.

Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает отрицательное ориентирование полярных молекул, ионов, электронов в поверхностном слое, вследствие этого соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины. Так возникает на поверхности двойной электрический слой. Он имеет свой  $\phi$ ,  $q$ , ёмкость.

Образование коллоидных частиц рассмотрим на примере реакции образования золя йодистого серебра:  $\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI} + \text{KNO}_3$ .  $\text{AgI}$  - нерастворимое вещество, поэтому может образовывать золь. Ядро коллоидной частицы образуют микрокристаллики, состоящие из  $m$  ионов  $\text{Ag}^+$  и  $m$  ионов  $\text{I}^-$ , т.е.  $m\text{AgI}$ .

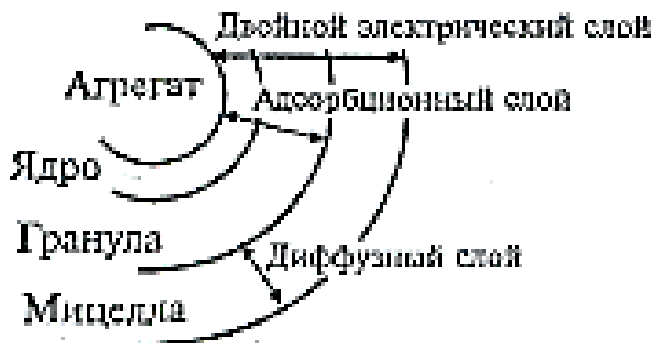
Поверхностная ионизация – переход ионов, электронов из одной фазы в другую, например с поверхности металла в газовую фазу переходят электроны, образуя со стороны газовой фазы электронное облако. Количественная характеристика процесса – работа выхода. В результате поверхность металла приобретает заряд (+), а газовая фаза (-) – возникает ДЭС.

В воде на поверхности  $\text{AgI}$  может образовываться ДЭС по следующему механизму: при растворении  $\text{AgI}$  в воду преимущественно переходят  $\text{Ag}^+$ , т.к. они сильнее гидратируются. В результате поверхность  $\text{AgI}$  будет иметь избыточный отрицательный заряд за счёт  $\text{I}^-$  (потенциал определяющий ион), который будет нейтрализован избытком ионов  $\text{Ag}^+$  (противоионов). При добавлении в раствор соли  $\text{AgNO}_3$  возрастает электрохимический потенциал  $\text{Ag}$  определяющий ион и противоион поменяются местами. Для определения заряда поверхности используют **правило Фаянса-Панета**, согласно которому структуры кристаллической решётки могут дстраивать только те ионы, которые входят в её состав

2.адсорбция ДЭС может образовываться за счёт избирательной адсорбции в межфазном слое ионов, электронов, не входящих в состав вещества, т.е. соединения примесей. Так добавка в систему металл-вода раствора  $\text{NaCl}$  приводит к избирательной адсорбции  $\text{Cl}^-$  – ионов на поверхности металлов. Появляется избыточный отрицательный заряд на поверхности металла, который компенсируется положительным  $\text{Na}^+$  в близлежащем слое раствора, т.е. на межфазной поверхности образования ДЭС.

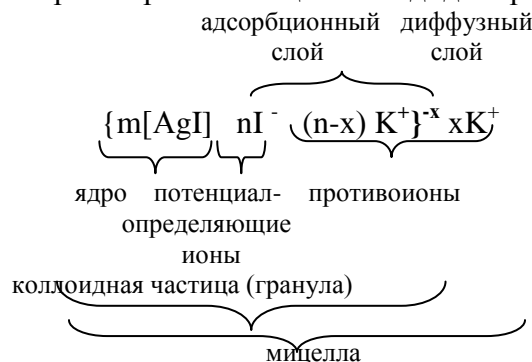
3. Если межфазная поверхность образованная веществами не способными обмениваться зарядами, то ДЭС может образовываться в результате ориентирования полярных молекул сопряжённых фаз в результате их взаимодействия поэтому механизму образуется ДЭС при адсорбции не диссоциируемых полярных молекул из раствора. Для определения знака заряда на поверхности без электролитном растворе работает правило Кёна: из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую  $\epsilon$  (диэлектрическая проницаемость). Поэтому все не диссоциируемые вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей большую  $\epsilon$  заряжаются отрицательно

Частицу дисперсной фазы вместе с двойным электрическим слоем называют мицеллой; она является нейтральной.



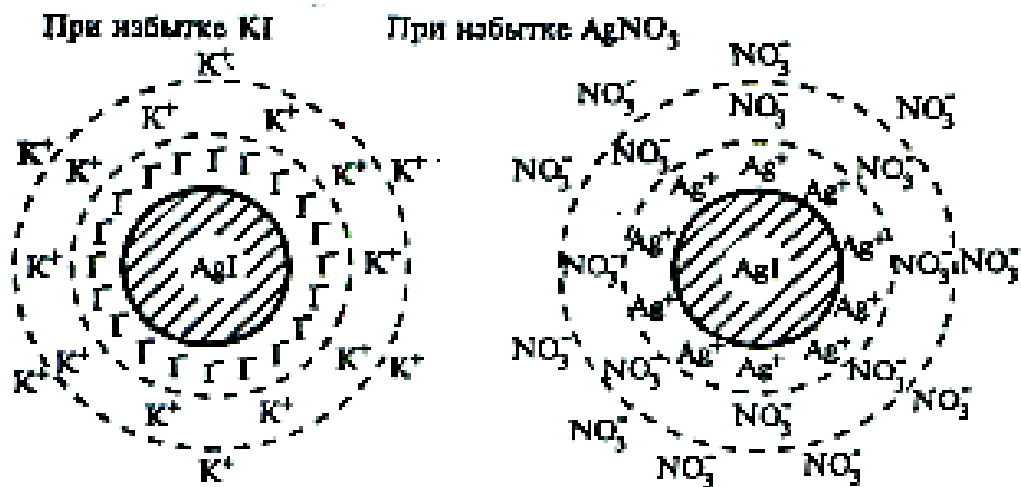
В случае избытка йодистого калия на поверхности ядра будут адсорбироваться ионы  $\Gamma$ , которые могли бы увеличить размер ядра и которые имеются в избытке (ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе не остаётся). На ядре адсорбируются  $n$  ионов  $\Gamma$  и некоторое количество  $(n - x)$  катионов  $\text{K}^+$  из раствора, уменьшающих большой отрицательный заряд ионов йода. Этот слой ионов  $n\Gamma(n-x)\text{K}^+$  называется адсорбционным. Недостающие для ионной электрической компенсации ионы калия ( $x\text{K}^+$ ) могут легко диффундировать от коллоидной частицы в раствор (это диффузный слой). Итак, формула мицеллы:  $\{m\text{AgI} \cdot n\Gamma^{x-}(n-x)\text{K}^+\}^{-x} \cdot x\text{K}^+$ . Устойчивая частица в фигурных скобках – гранула, имеющая в данном случае заряд “-x”. Ионы йода в данном случае обеспечивают отрицательный заряд гранулы и называются, поэтому потенциалопределяющими: ионы калия называются противоионами. Если взять избыток  $\text{AgNO}_3$ , то формула мицеллы будет другой:  $\{m\text{AgI} \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x-} \cdot x\text{NO}_3^-$ . Здесь гранула имеет положительный заряд. Эти заряды гранул препятствуют слипанию коллоидных частиц, что придаёт золям агрегативную устойчивость.

В качестве примера рассмотрим строение мицеллы иодида серебра в избытке  $\text{KI}$ .



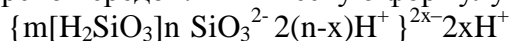
Коллоидная частица имеет отрицательный заряд, поэтому гранула при электрофорезе будет двигаться к аноду.

Если приготовить золь, приливая мелкими порциями  $\text{KI}$  к избытку  $\text{AgNO}_3$ , то образуются коллоидные частицы иного строения (рисунок 3). Ядро то же, что в первом случае, –  $m\text{AgI}$ . Одноименными ионами из раствора и поэтому потенциалопределяющими будут являться катионы  $\text{Ag}^+$  (они в избытке). Соответственно, противоионами из среды –  $\text{NO}_3^-$ . В гидратированном виде последние формируют адсорбционный и диффузный слои. Заряд коллоидной частицы –  $x+$ . Мицелла имеет вид:  $\{[m\text{AgI} \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^- \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x+} + x\text{NO}_3^- \cdot z\text{H}_2\text{O}\}^0$



Для амфотерных веществ заряд поверхности может изменяться в зависимости от pH среды. В этом случае потенциалопределяющими ионами могут быть либо  $\text{OH}^-$ , либо  $\text{H}^+$ .

В качестве примера рассмотрим строение мицеллы кремниевой кислоты. Ядро коллоидной частицы кремниевой кислоты состоит из большого числа ( $n$ ) молекул кремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Молекулы  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  диссоциируют на ионы  $\text{SiO}_3^{2-}$  и  $2\text{H}^+$ . Определенное количество ( $n$ ) ионов  $\text{SiO}_3^{2-}$  адсорбируется ядром, являясь, таким образом, потенциалопределяющими ионами. Одна часть ионов  $\text{H}^+$  водорода  $2(n-x)$  сильнее связана электростатически с частицей и входит в состав адсорбционного слоя. Другая часть ионов  $\text{H}^+$  ( $2x$ ) находится в растворе в диффузном слое. При перемещении коллоидной частицы ионы диффузного слоя обычно остаются с дисперсной средой. Химическую формулу мицеллы кремниевой кислоты можно записать так:



## 5. Свойства коллоидных растворов

### 1. Молекулярно-кинетические свойства

Как показали многочисленные исследования, коллоидные системы по своим молекулярно-кинетическим свойствам принципиально ничем не отличаются от обычных (истинных) растворов, только эти свойства у золь и растворов высокомолекулярных соединений выражены значительно (в сотни и тысячи раз) слабее.

- Броуновское движение. Частицы дисперсной фазы золь под влиянием ударов молекул растворителя находятся в состоянии непрерывного хаотического движения. Так, если рассматривать какой-либо золь в ультрамикроскоп, можно заметить, что частицы золь все время беспорядочно движутся. Броуновское движение является следствием теплового движения. Оно совершенно не зависит от природы вещества, но изменяется в зависимости от температуры, вязкости среды и размеров частиц. Под действием беспорядочных ударов молекул растворителя частицы дисперсной фазы также совершают беспорядочные движения. Перемещение в пространстве этих частиц совершается в результате усредненного действия всей совокупности ударов за время наблюдения (в 1с частица испытывает около  $10^{20}$  ударов). Число ударов, приходящихся с разных сторон, при малых размерах частиц обычно неодинаково и они передвигаются в пространстве по сложной траектории. Если размеры и масса частиц дисперсной фазы превышают определенные пределы, вероятность взаимной компенсации ударов оказывается значительно выше. Вот почему частицы размером, например, 4 – 5 мкм совершают только небольшие колебательные движения около некоторого центра. При более крупных размерах частиц броуновское движение не наблюдается.

- Диффузия и флуктуация. Если в каком-либо растворе частицы распределены неравномерно (содержание их у дна сосуда больше, чем в верхнем слое), общее число смещений частиц снизу вверх будет больше, чем сверху вниз. При этом частицы будут передвигаться вверх до тех пор, пока не наступит выравнивание концентраций. Самопроизвольный процесс выравнивания концентраций коллоидно-дисперсных частиц за счет броуновского движения получил название



диффузии. Согласно первому закону Фика, скорость диффузии прямо пропорциональна площади, через которую происходит диффузия, и падению концентрации на бесконечно малом отрезке диффузионного пути, называемому градиентом концентрации.

Флуктуация представляет собой самопроизвольное отклонение плотности, концентрации или параметра от среднего равновесного значения в микрообъемах системы. Отклонения можно объяснить тем, что хаотическое движение частиц приводит к случайному попаданию в выделенный микрообъем то большего, то меньшего числа частиц.

- Осмотическое равновесие. Осмотическое давление, подобно газовому давлению, является коллигативным свойством растворов, т. е. зависящим только от числа свободно движущихся коллоидных частиц. Если учесть, что объем и масса коллоидной частицы значительно больше, чем объем и масса молекул низкомолекулярных веществ, то при одной и той же весовой концентрации коллоидного и истинного растворов в единице объема содержится значительно меньше частиц, чем в единице объема истинного раствора. Вот почему по сравнению с последними коллоидные растворы обладают ничтожно малым осмотическим давлением.

- Седиментационное равновесие. Частицы вещества, диспергированного в жидкой или газообразной среде, постоянно находятся под влиянием двух противоположно направленных сил, силы тяжести, под действием которой частицы данного вещества оседают, и сил диффузии, под влиянием которых частицы стремятся переместиться из области больших в область меньших концентраций, т. е. к равномерному распределению в объеме. Процесс оседания частиц под действием силы тяжести носит название *седиментации* (от лат. *sedimentum* – оседание). Если в системе силы тяжести полностью уравновешены силами диффузии, наступает так называемое седиментационное равновесие, которое характеризуется равенством скоростей седиментации и диффузии. При этом через единицу поверхности сечения в единицу времени проходит вниз столько же оседающих частиц, сколько их проходит вверх с диффузионным потоком. Седиментационное равновесие характеризуется постепенным уменьшением концентрации частиц в направлении от нижних слоев к верхним.

## 2. Оптические свойства.

- Опалесценция. Если размер частиц меньше длины полуволны падающего света, наблюдается дифракционное рассеяние света. Свет как бы обходит (огибает) встречающиеся на пути частицы. При этом имеет место частичное рассеяние в виде волн, расходящихся во все стороны. В результате рассеяния света каждая частица является источником новых, менее интенсивных волн, т. е. происходит как бы самосвечение каждой частицы. Явление рассеяния света мельчайшими частицами получило название *опалесценции*. Оно свойственно преимущественно золям (жидким и твердым), наблюдается только в отраженном свете, т. е. сбоку или на темном фоне. Выражается это явление в проявлении некоторой мутноватости золя и в смене («переливах») его окраски по сравнению с окраской в проходящем свете. Так, белые золи (золь серебра хлорида, канифоли и др.) опалесцируют голубоватым цветом.

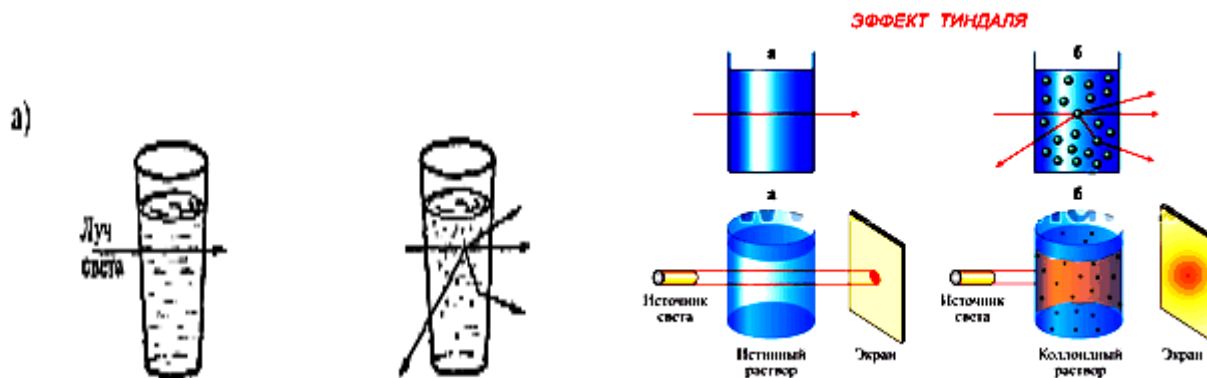
- Эффект Фарадея-Тиндаля. Если на пути луча света поставить один стакан с раствором натрия хлорида, а другой – с гидрозолем яичного белка, то в стакане с золем можно увидеть световую дорожку (конус), в то время как в стакане с натрий хлоридом луч почти не заметен. Светящийся конус в жидкостях был назван конусом (или эффектом) Фарадея-Тиндаля, по имени ученых, впервые наблюдавших это явление.

Появление конуса Фарадея-Тиндаля объясняется явлением рассеяния света коллоидными частицами размером 0,1–0,001 мкм. Длина волн видимой части спектра 0,76 – 0,38 мкм, поэтому каждая коллоидная частица рассеивает падающий на нее свет. Он виден в конусе Фарадея – Тиндаля, когда луч зрения направлен под углом к проходящему через золь лучу.

Эффект Фарадея – Тиндаля – явление, идентичное опалесценции, и отличается от последней только видом коллоидного состояния, т. е. микрогетерогенности системы, характерен только для коллоидных систем.

При рассмотрении пути светового луча, проходящего через совершенно прозрачный коллоидный раствор, сбоку на темном фоне, он становится видимым. Этот оптический эффект назы-

вается конусом Тиндаля. Причиной рассеяния света является оптическая неоднородность коллоидных систем, т. е. разные оптические свойства дисперсной фазы и дисперсионной среды. Из этих свойств, прежде всего, следует указать показатель преломления, значение которого для дисперсной фазы и дисперсионной среды различны. Вследствие этого луч света, проходя через дисперсионную среду и попадая на частицу дисперсной фазы, обязательно изменяет свое направление, причем тем резче, чем больше показатель преломления дисперсной фазы отличается от показателя преломления дисперсионной среды (рис.8.1).



а) – истинный раствор (наблюдатель не видит света);  
 б) – коллоидный раствор (наблюдатель видит свет).

**Рис.8.1 – Эффект светорассеяния при прохождении луча света через коллоидный раствор**

- Окраска коллоидных растворов. В результате избирательного поглощения света (абсорбции) в сочетании с дифракцией образуется та или иная окраска коллоидного раствора. Опыт показывает, что большинство коллоидных растворов ярко окрашено в самые разнообразные цвета, начиная от белого и кончая совершенно черным, со всеми оттенками цветового спектра.

Один и тот же золь имеет различную окраску в зависимости от того, в проходящем или отраженном свете она рассматривается. Золи одного и того же вещества в зависимости от способа приготовления могут приобретать различную окраску – явление *полихромии* (многоцветности). Окраска золь в данном случае зависит от степени дисперсности частиц. Так, грубодисперсные золи золота имеют синюю окраску, большей степени дисперсности – фиолетовую, а высокодисперсные – ярко-красную.

### 3. Электрические свойства.

- $\phi$  – полный термодинамический потенциал возникает между потенциалопределяющими ионами и противоионами, т. е. на границе твердой и жидкой фазами золя.

- **Электрокинетический или дзета-потенциал ( $\xi$ -потенциал)** возникает между гранулой и диффузным слоем, т. е. между неподвижной и подвижной частями коллоидной частицы. Чем больше толщина диффузного слоя, тем больше  $\xi$ -потенциал и тем устойчивее коллоидный раствор. Дзета-потенциал определяется толщиной диффузного слоя противоионов, следовательно, его величина находится в обратной зависимости от концентрации электролитов, присутствующих в растворе. Увеличение концентрации электролитов влечет за собой уменьшение толщины диффузного слоя и, как следствие, уменьшение дзета-потенциала. Наоборот, разбавление золя способствует увеличению толщины диффузного слоя за счет перехода противоионов из адсорбционного слоя. Таким образом, дзета-потенциал очень чувствителен к посторонним электролитам. Причем влияние на него оказывают и ионы, имеющие заряд обратного знака.

Влияние постороннего иона на величину дзета-потенциала тем сильнее, чем больше заряд иона.

Знак электрокинетического потенциала зависит от химической природы твердой фазы. Кислые вещества (кремниевая кислота, мастика, таннин, сульфиды металлов, сера) в водном растворе имеют отрицательный заряд. Особенно ясно выступает зависимость знака дзета-потенциала твердой фазы от ее химического характера при рассмотрении групп кислотного (карбоксильные) и основного (амины) характера.

При рассмотрении строения мицеллы было показано, что на поверхности лиофобных коллоидов образуется двойной электрический слой. Первая теория строения ДЭС была разработана Гельмгольцем и Перреном; в их представлении двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, внутренняя обкладка которого находится в твердой фазе, а внешняя – в жидкости параллельно поверхности ядра на расстоянии порядка диаметра иона. Потенциал электрического поля внутри ДЭС  $\phi$  в этом случае линейно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности  $r$  (рис. 8.2а).

Позднее Гуи и Чепмен предложили другую модель, согласно которой противоионы, благодаря тепловому движению, образуют вблизи твердой поверхности ядра диффузную ионную атмосферу. Уменьшение электрического потенциала ДЭС  $\phi$  с увеличением расстояния  $r$  в этом случае происходит нелинейно (рис. 8.2б).

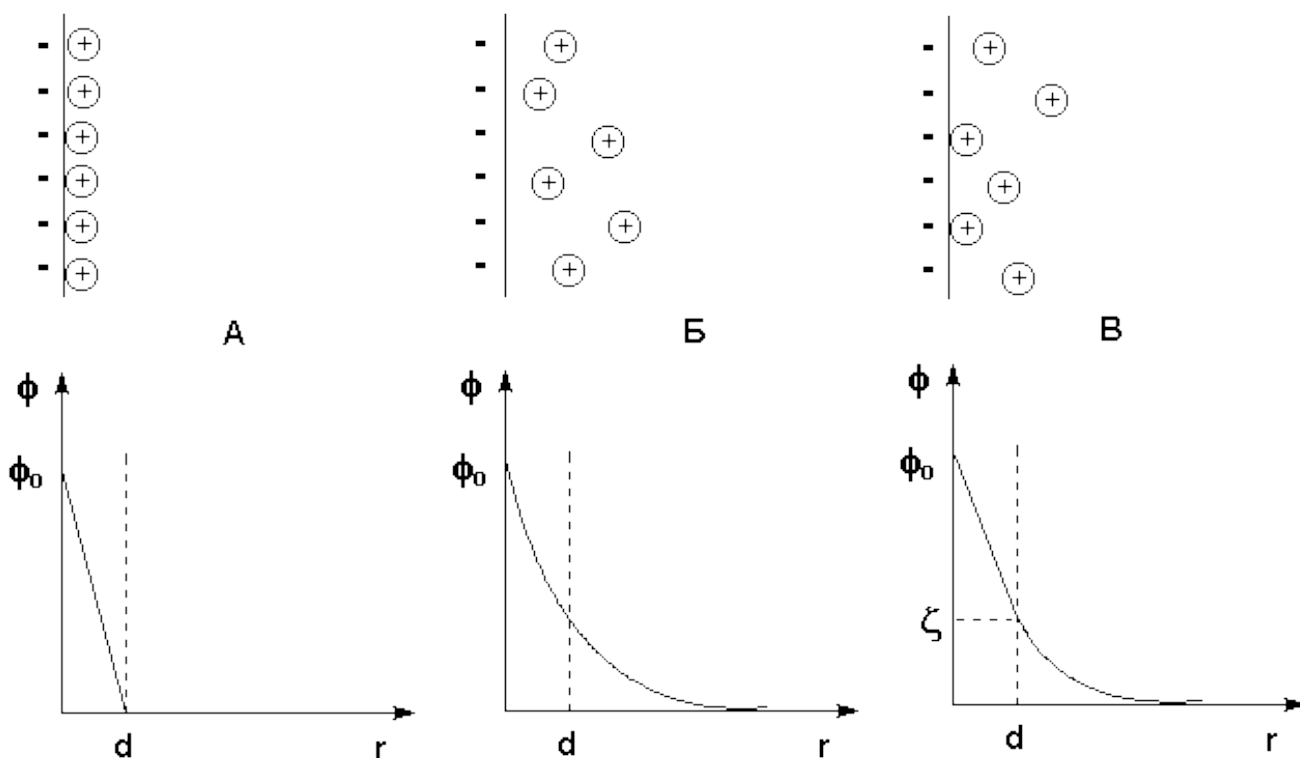


Рис. 8.2 Строение ДЭС: а) – по Гельмгольцу и Перрену, б) – по Гуи и Чепмену, в) – по Штерну.

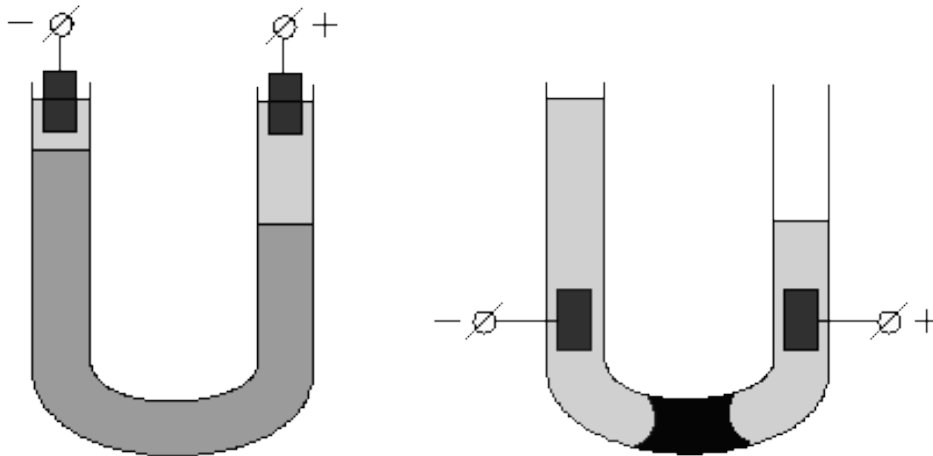
Вверху – схема расположения противоионов,  
внизу – зависимость потенциала от расстояния

Предложенная Штерном модель строения ДЭС объединяет ранние модели, учитывая как адсорбцию противоионов, так и их тепловое движение. Согласно этой модели, являющейся в настоящее время общепринятой, часть противоионов находится на расстояниях порядка диаметра иона от поверхности ядра, образуя слой Гельмгольца (адсорбционный слой противоионов), а другая часть образует диффузный слой (слой Гуи). Потенциал диффузной части двойного электрического слоя называют электрокинетическим потенциалом (рис.8.2в). Электрокинетический потенциал обычно обозначают греческой буквой  $\zeta$  (дзета) и называют поэтому дзета-потенциалом. Поскольку  $\zeta$ -потенциал пропорционален заряду коллоидной частицы, агрегативная устойчивость золя пропорциональна его величине.

#### 4. Электрокинетические явления.

Если поместить золь в постоянное электрическое поле, то, как и в растворах электролитов, заряженные частицы будут двигаться к противоположно заряженным электродам: коллоидная частица с адсорбированными на ней противоионами – в одну сторону, противоионы диффузного слоя – в другую. Сила, с которой электрическое поле действует на частицы и,

следовательно, скорость движения частиц, очевидно, будет пропорциональна  $\zeta$ -потенциалу. Движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле называется электрофорезом. Явление электрофореза можно наблюдать, поместив в U-образную трубку какой-либо окрашенный золь, поверх которого налит не смешивающийся с золем бесцветный электролит. Если опустить в электролит электроды и наложить разность потенциалов, то граница окрашенного золя в одном из колен трубки будет подниматься, в другом – опускаться (рис. 8.3). Если поместить в U-образную трубку пористую перегородку (например, мелкий кварцевый песок) и заполнить её водой, то при наложении разности потенциалов в одном колене будет наблюдаться подъем уровня жидкости, в другом – его опускание. Движение дисперсной среды в электрическом поле относительно неподвижной дисперсной фазы (в рассмотренном случае – относительно поверхности пористых тел) называется электроосмосом. Явления электрофореза и электроосмоса получили общее название электрокинетических явлений.



**Рис. 8.3. Схема опыта по электрофорезу и по электроосмосу**

Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе, а также скорость движения дисперсной среды при электроосмосе прямо пропорциональны напряженности электрического поля  $E$  и диэлектрической проницаемости дисперсионной среды  $\epsilon$  и обратно пропорциональны вязкости среды  $\eta$ . Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе  $U$  связана с величиной  $\zeta$ -потенциала уравнением Гельмгольца-Смолуховского ( $K$  – постоянная, зависящая от формы частиц дисперсной фазы; для сферических частиц  $K = 6$ ):

$$\zeta = \frac{K\eta U}{\epsilon \cdot E}$$

Обратные электрофорезу и электроосмосу электрокинетические явления (электрокинетические явления второго рода) называются соответственно потенциал седиментации и потенциал протекания. Потенциал седиментации (эффект Дорна) – возникновение разности потенциалов при вынужденном движении дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды (например, под действием силы тяжести). Потенциал протекания (эффект Квинке) есть явление возникновения разности потенциалов при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы.

- Электрофорез – это движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле к противоположно заряженному электроду.

- Электроосмос – это направленное движение дисперсионной среды через полупроницаемую мембрану при наложении постоянного электрического поля.

Детальное исследование электрокинетических явлений коллоидно-дисперсных систем позволило сделать ряд общих выводов.

1. Все золи по знаку заряда их дисперсной фазы при явлениях электрофореза и электроосмоса могут быть разделены на положительно и отрицательно заряженные. Положительный заряд имеют гидрозоль таких гидроксидов, как  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а также водные растворы основных

красителей (метиленовый синий, метиленовый зеленый) и др. Отрицательный заряд частиц дисперсной фазы имеют гидрозолы золота, серебра, платины, а также водные растворы кислых красителей (флуоресцеин, кислоты фуксин).

2. Электрофорез и электроосмос в золях не являются процессами односторонними. Оба они представляют собой единство двух противоположных процессов.

3. При наличии определенных условий во многих случаях коллоидные частицы в золях могут перезарядиться, т. е. менять свой знак заряда на обратный.

4. Величина и знак заряда, которые несет на себе коллоидная частица, также меняется в зависимости от концентрации самого золя и от концентрации (а также от природы) посторонних ионов, присутствующих в золях.

## 6. Устойчивость коллоидных растворов

**Кинетическая устойчивость** – это способность дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения.

Факторами кинетической устойчивости, кроме броуновского движения, являются дисперсность, вязкость дисперсионной среды, разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Системы, в которых скорость осаждения взвешенных частиц под влиянием силы тяжести настолько мала, что ею можно пренебречь, принято называть кинетически устойчивыми.

**Агрегативная устойчивость** – это способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и тем удерживать определенную степень дисперсности. Потеря агрегативной устойчивости приводит к взаимному слипанию коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов. Фактором агрегативной устойчивости является наличие у коллоидных частиц одноименных зарядов, которые мешают им соединяться в более крупные частицы, а также наличием вокруг ядра коллоидных мицелл сольватных оболочек, состоящих из прочно связанных молекул растворителя.

## 7. Коагуляция неорганических гидрозолей

Коллоидные частицы, потеряв заряд, сталкиваясь друг с другом, укрупняются и выпадают в виде осадка. Процесс укрупнения коллоидных частиц называется **коагуляцией**. Практически коагуляция может быть вызвана добавлением электролитов и повышением температуры. Один из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы, вызывает ее нейтрализацию. Чем больше заряд коагулирующего иона, тем больше его коагулирующая способность. Коллоидное состояние вещества является одним из наиболее распространенных в природе. Важнейшие составные части растворов биологических организмов: кровь, лимфа, протоплазма и т. д. – находятся в коллоидном состоянии.

Коллоидные частицы, совершая броуновское движение, могут при столкновении приближаться настолько, что между ними начинают проявлять себя силы Ван-дер-Ваальса. В результате мицеллы начинают слипаться, частицы дисперсной фазы укрупняются, и происходит коагуляция. При этом большей частью образуются настолько крупные хлопья, что они выпадают в осадок (процесс седиментации). В результате этого коллоидный раствор «разрушается». Практически коагуляцию можно вызвать различными внешними воздействиями: добавлением небольших количеств электролита, концентрированием коллоидного раствора, изменением температуры, действием ультразвука, электромагнитного поля и др.

Явление коагуляции лежит в основе многих патологических процессов, протекающих в живых системах. Коагуляция коллоидных растворов фосфата кальция и холестерина в крови приводит к образованию осадков и отложению их на внутренней поверхности кровеносных сосудов (склеротические изменения сосудов).

Процесс коагуляции золя характеризуется определенной величиной скорости коагуляции, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единице объема за единицу времени. Скорость коагуляции золя электролитами зависит как от концентрации самого золя, так и от концентрации электролитов. Типичный вид коагуляционной кривой (зависимости от отношения концентрации коллоидных частиц  $n$  к их начальной концентрации  $n_0$  от времени  $t$ ) и

кривой зависимости скорости коагуляции  $V$  от концентрации электролита  $C$  показан на рис. 8.4. На кривой ОАВВ отрезок ОА отвечает периодускрытой коагуляции, при которой золь сохраняет свою устойчивость. В точке А при концентрации электролита  $C_1$  начинается явная коагуляция; на участке АВ скорость коагуляции быстро возрастает с ростом концентрации электролита. На участке ВВ скорость коагуляции остается постоянной; это связано с тем, что при концентрации электролита  $C_2$  величина  $\zeta$ -потенциала становится равной нулю; скорость коагуляции при этом достигает максимального значения.

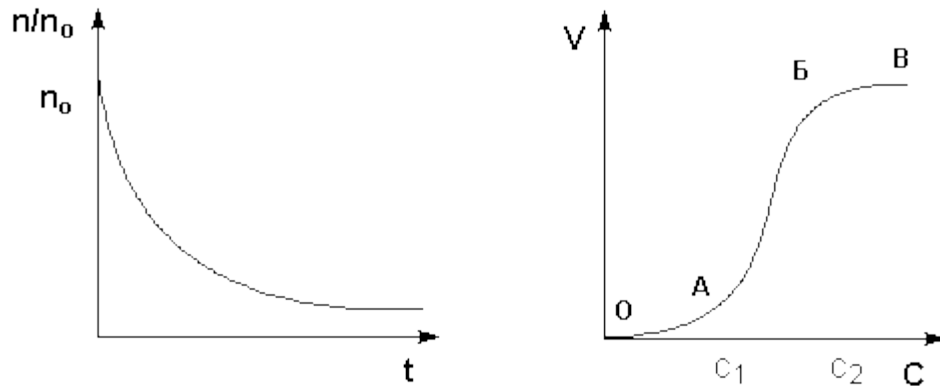


Рис. 8.4. Коагуляционная кривая и зависимость скорости коагуляции от концентрации.

Взаимная коагуляция зольей. Коагуляция золя может быть вызвана его взаимодействием с другим золем, частицы которого имеют противоположный заряд. Так, смешение золя гидроксида железа, частицы которого имеют положительный заряд, с отрицательно заряженным золем сульфида мышьяка приводит к их взаимной коагуляции:



В данном случае коагуляция обусловлена тем, что коллоидные частицы одного вида являются как бы очень крупными многозарядными ионами – коагулянтами для частиц другого вида. Взаимная коагуляция коллоидных систем может наблюдаться и тогда, когда частицы зольей имеют одноименный заряд; в этом случае причиной потери устойчивости одного из зольей является сильная специфическая адсорбция иона – стабилизатора данной системы поверхностью коллоидных частиц другой системы.

**Коагуляция под действием электролитов.** В биологических системах наибольшее практическое значение имеет коагуляция при добавлении небольших количеств электролита, поскольку коллоидные растворы клеток и биологических жидкостей находятся в соприкосновении с электролитами. Коагуляцию коллоидного раствора может вызвать любой электролит. Однако для каждого электролита необходима своя минимальная концентрация, называемая порогом коагуляции (спк).

**Порогом коагуляции** называется минимальное количество электролита, которое надо добавить к коллоидному раствору, чтобы вызвать явную коагуляцию (заметную на глаз) – помутнение раствора или изменение его окраски.

Порог коагуляции можно рассчитать по формуле:

$$c_{\text{пк}} = c_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}} / (V_{\text{кр}} + V_{\text{эл}}),$$

где  $c_{\text{эл}}$  – исходная концентрация раствора электролита;

$V_{\text{эл}}$  – объем раствора электролита, добавленного к коллоидному раствору;

$V_{\text{кр}}$  – объем коллоидного раствора.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующим действием ( $\gamma$ ). Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы с ионным стабилизатором подчиняется правилу Шульце-Гарди. Коагуляцию коллоидных растворов вызывают любые ионы, которые имеют знак заряда, противоположный заряду гранул. Коагулирующее действие ионов ( $\gamma$ ) тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулянта.

Коагулирующее действие иона-коагулянта прямо пропорционально его заряду в шестой степени:  $\gamma = f(z^6)$ . Например, коагуляция золя  $\text{AgI}$  с отрицательно заряженными гранулами (потен-

циалопределяющие ионы–анионы Г) происходит за счет действия положительно заряженных ионов. Поэтому при добавлении к этому золю растворов NaCl, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> коагулирующее действие катионов Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> будет резко возрастать:

$$\gamma(\text{Na}^+) : \gamma(\text{Ca}^{2+}) : \gamma(\text{Al}^{3+}) = 1 : 64 : 729.$$

Коагуляция золя AgI с положительно заряженными гранулами (потенциалопределяющие ионы–катионы Ag<sup>+</sup>), наоборот, идет за счет отрицательно заряженных ионов. Добавление к золю растворов KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] вызовет увеличение коагулирующего действия анионов в следующем порядке:

$$\gamma(\text{Cl}^-) : \gamma(\text{SO}_4^{2-}) : \gamma[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 1 : 64 : 729.$$

От правила Шульце-Гарди встречаются отклонения, поскольку на коагулирующее действие иона, кроме заряда влияют радиус коагулирующего иона, а также природа иона, сопутствующего иону-коагулянту.

Сильное влияние электролита на коагуляцию коллоидных растворов следует учитывать при введении растворов солей в живые организмы. При этом имеет значение не только концентрация, но и заряд вводимых ионов. Так, физиологический раствор хлорида натрия (0,9 %) нельзя заменить изотоническим раствором сульфата магния, поскольку в этой соли имеются двухзарядные ионы Mg<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, обладающие более высоким коагулирующим действием, чем ионы Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>.

При инъекциях электролита в мышечную ткань или кровь необходимо вводить его постепенно, медленно, чтобы не вызвать коагуляцию биологических коллоидных систем. Быстрое введение электролита из-за малой скорости диффузии его в крови или мышечной ткани приводит к накоплению электролита, локальному (местному) превышению его пороговой концентрации и вызывает коагуляцию биосубстратов, которую трудно остановить. При медленном введении электролит успевает уноситься с током крови и диффундировать в соседние ткани, поэтому пороговая концентрация не достигается, и коагуляция не наступает. Это явление в живых тканях называется “привыканием”.

От правила Шульце-Гарди встречаются отклонения, поскольку на коагулирующее действие иона, кроме заряда влияют радиус коагулирующего иона, а также природа иона, сопутствующего иону-коагулянту.

Сильное влияние электролита на коагуляцию коллоидных растворов следует учитывать при введении растворов солей в живые организмы. При этом имеет значение не только концентрация, но и заряд вводимых ионов. Так, физиологический раствор хлорида натрия (0,9 %) нельзя заменить изотоническим раствором сульфата магния, поскольку в этой соли имеются двухзарядные ионы Mg<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, обладающие более высоким коагулирующим действием, чем ионы Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>. Коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, который несет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы. Такой ион называется коагулирующим ионом. Его коагулирующая способность зависит от заряда: чем выше заряд коагулирующего иона, тем больше выражена его коагулирующая способность и тем ниже порог коагуляции (табл. 8.1.).

Как видно из табл. 1, пороги коагуляции электролитов, у которых валентность коагулирующих ионов одинакова, очень мало различаются. Примером могут служить NaNO<sub>3</sub> и KNO<sub>3</sub>. Коагулирующими ионами для отрицательно заряженного золя йодистого серебра являются катионы. Различие в свойствах коагулирующих ионов Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>, обусловленное их размерами и степенью гидратации, мало сказывается на значении порогов коагуляции.

**Т а б л и ц а 8.1. Пороги коагуляции зелей**

Отрицательно заряженный золь AgI			Положительно заряженный золь Fe(OH) <sub>3</sub>		
Электролит	Коагулирующий ион	Порог коагуляции, ммоль/л	Электролит	Коагулирующий ион	Порог коагуляции, ммоль/л
NaNO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	140	NaCl	Cl <sup>-</sup>	9,25
KNO <sub>3</sub>	K <sup>+</sup>	136	KBr	Br <sup>-</sup>	12,5
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg <sup>2+</sup>	2,60	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,205
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sup>2+</sup>	2,40	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0,195

Коагуляцию можно наблюдать и в том случае, если к одному золю добавить другой золь с противоположным зарядом (взаимная коагуляция). В этом случае, каждый золь по отношению к другому выполняет роль электролита-коагулятора. При взаимной коагуляции в осадок выпадают частицы обоих зольей. Этим приемом пользуются при осветлении питьевой воды: очистке ее от взвешенных высокодисперсных частиц песка, глины и других веществ (отрицательно заряженные золи). К воде добавляют небольшое количество сульфата алюминия, который, гидролизуясь, образует положительно заряженный золь гидроксида алюминия вследствие адсорбции ядром  $Al(OH)_3$  ионов  $Al^{3+}$ :  $Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \leftrightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4$

Вследствие взаимной коагуляции зольей частицы взвеси оседают на дно совместно с осадком  $Al(OH)_3$ .

Результатом взаимной коагуляции является и образование осадка при сливании различных виноградных вин. В данном случае, вероятно, коллоидные частицы равных вин несут разные заряды. Устойчивость коллоидного раствора можно увеличить, добавляя к нему небольшое количество раствора высокомолекулярного вещества. Это явление называется коллоидной защитой. Так, например, красный золь золота быстро коагулирует от прибавления небольшого количества электролита. Если же к золю золота предварительно добавить небольшое количество раствора желатина, то устойчивость золя к действию коагулирующих ионов резко возрастает. Чтобы вызвать коагуляцию такого защищенного золя золота, требуется значительное количество электролита.

Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества. Макромолекулы полимера, адсорбируясь на поверхности мицеллы, образуют прочную оболочку, препятствующую слипанию коллоидных частиц.

Часто наблюдается процесс, обратный коагуляции, - переход коагулята в золь, называемый пептизацией или дезагрегацией. Если при коагуляции частицы золя укрупняются и выпадают в осадок, то при пептизации частицы осадка переходят в раствор, образуя золь. При этом роль ядер выполняют частицы осадка. Например, пептизацию осадка гидроксида железа (III) можно вызвать добавкой небольших количеств хлорида железа (III). При этом в растворе появятся потенциалопределяющие ионы  $Fe^{3+}$ , адсорбирующиеся частицами осадка и повышающие их электрический заряд, что приводит к образованию двойного электрического слоя достаточной толщины. На пептизацию влияет механическое воздействие. Так, перемешивание способствует пептизации. Скорость пептизации увеличивается и с повышением температуры. С пептизацией, например, связана очистка поверхностей от загрязнений. Частицы грязи при помощи мыла (пептизатор) отрываются от поверхности (пептизируют), переходя в состояние золя.

### 8. Высокомолекулярные соединения и их растворы

К теме коллоидной химии обычно относят только раздел о растворах высокомолекулярных соединений (ВМС), которые образуют отдельный класс коллоидных растворов. Но свойства растворов ВМС тесно связаны с их иными свойствами. К высокомолекулярным соединениям относят вещества с молекулярной массой  $10^4$  и выше. Масса некоторых синтетических полимеров достигает  $10^8$ – $10^9$ . Полимеры – это один из видов ВМС, отличающийся тем, что в его молекуле имеется повторяющееся звено (мономер). Понятие ВМС гораздо шире, сюда относятся, например, белки, состоящие из чередующихся в различном порядке остатков нескольких аминокислот.

Молекулы ВМС чрезвычайно велики, их называют макромолекулами. С этим связаны особенности поведения ВМС и их уникальные свойства. Свойства ВМС тесно связаны со строением молекул и их пространственной организацией (надмолекулярная структура). Существует три основных типа структуры цепей: линейная, разветвленная и сетчатая.

Молекула линейного полимера представляет собой длинную одномерную цепочку из повторяющегося мономерного звена. Примеров линейных полимеров очень много. Это полиэтилен –  $(-CH_2-CH_2)_n-$ ; полипропилен  $(-CH_2-CH(CH_3)-)_n-$ ; каучук  $(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n-$ ; полиамид-6 (капрон)  $(-(CH_2)_6-CO-NH-)_n-$  и др. У первых трех цепи состоят из атомов углерода, поэтому их относят к карбоцепным полимерам. Капрон, напротив, является гетероцепным.



Разветвленные полимеры имеют боковые ответвления значительной длины, сопоставимой с длиной основной цепи. Так устроены молекулы крахмала, полиэтилена низкой плотности (синтезируется при высоком давлении).

Молекулы сетчатых полимеров представляют собой трехмерную сетку, которая получается при синтезе (эпоксидные и фенолформальдегидные смолы, сетчатые полиуретаны) или при сшивании готовых линейных макромолекул (резина, сшитые полистиролы).

Макромолекулы могут упаковываться в определенном порядке и образовывать кристаллы. Полимеры, имеющие в своем составе кристаллы, называют кристаллическими (полэтилен, полипропилен). Если образование кристаллической упаковки по каким-либо причинам невозможно, образуется аморфный полимер (каучук, полистирол). Кристаллические полимеры представляют собой поликристаллические тела, в котором микрокристаллы разделены аморфными прослойками. Степень кристалличности таких полимеров составляет от 10–15% у капрона до 70% у полипропилена. У специально синтезированных образцов полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы она достигает 98%, но это скорее исключение. Обычно кристалличность полимеров невелика.

Если к образцу полимера при низкой температуре приложить небольшую нагрузку и фиксируя его удлинение  $\Delta l$  постепенно повышать температуру, то зависимость относительной деформации  $\epsilon = \Delta l/l$  от температуры образует термомеханическую кривую. Эта кривая для ВМС имеет три выраженных участка. При низких температурах деформация мала и имеет упругий характер. Здесь полимер ведет себя как обычное твердое тело. По достижении температуры, называемой температурой стеклования ( $T_c$ ), поведение полимера резко меняется. В области температур  $T > T_c$  полимер приобретает способность к высокой обратимой деформации (эластичность). Такое состояние ВМС называют высокоэластичным. При дальнейшем повышении температуры при  $T = T_t$  (температура текучести) полимер плавится и приобретает способность течь, деформация становится необратимой. У низкомолекулярных тел температуры стеклования и текучести совпадают и представляют собой просто температуру плавления. Область высокой эластичности, таким образом, присуща только ВМС и является их уникальным свойством. Все знают способность резин к многократному удлинению (в 10 и более раз), тогда как разрывная деформация. В зависимости от строения молекул ВМС и растворителя могут образовываться истинные растворы или коллоидные. Если полярность полимера соответствует полярности растворителя, образуются истинные растворы, как, например, растворы поливинилового спирта  $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}))_n-$  в воде или каучука в бензине.

Растворению предшествует набухание ВМС – еще одно уникальное свойство, присущее только им. При контакте ВМС и растворителя начинается абсорбция. Молекулы растворителя диффундируют внутрь полимера, поглощаются его объемом. Они располагаются между макромолекулами, раздвигают их, что увеличивает подвижность цепей. Усиливается мелкомасштабное движение. Набухание будет продолжаться до тех пор, пока макромолекулы не получат возможность для крупномасштабного движения и тогда произойдет растворение. При набухании ВМС увеличивается объем и масса образца. Количественной мерой набухания служит степень набухания  $\alpha = (m - m_0) / m_0$ , где  $m$  и  $m_0$  – массы набухшего и исходного образца ВМС.

В зависимости от структуры ВМС, свойств растворителя и температуры набухание может быть ограниченным или неограниченным. При ограниченном набухании величина  $\alpha$  сначала растет во времени, затем достигает предельного значения и дальше от времени не зависит. Так набухает желатин в холодной воде или резина в бензине. Однако, если желатин подогреть, он растворится полностью (неограниченное набухание), тогда как с резиной этого не произойдет. Так как желатин – линейное ВМС, для него ограниченное набухание в холодной воде связано недостаточной гибкостью его цепей при таких температурах, когда макромолекулы не могут двигаться большими участками. Повышение температуры снимает это ограничение, цепи становятся более гибкими, степень набухания растет и наступает растворение. А резина – это сшитый каучук, ее цепи могут разойтись только на некоторое расстояние, определяемое густотой сшивки.

Предельная емкость ячеек трехмерной сетки определяет предельную степень набухания. Чтобы таким макромолекулам разойтись дальше, надо разрывать уже не межмолекулярные, а ковалентные связи. На такой процесс надо затратить слишком много энергии и самопроизвольно он не идет, поэтому полимерные сетки способны только к ограниченному набуханию.

Кроме сетчатых ВМС ограниченно набухают и линейные кристаллические полимеры при умеренных температурах. Здесь на первой стадии набухания растворитель проникает только в аморфную фазу, кристаллы служат своеобразными «сшивками» и не дают макромолекулам разойтись. Так набухает капрон в воде. Но с повышением температуры кристаллы могут раствориться, и ограниченное набухание перейдет в неограниченное.

Однако капрон в воде, как его ни грей, никогда не растворится, но при нагревании растворяется в крезоле. Степень набухания определяется сродством молекул ВМС и растворителя, прежде всего соответствием их полярностей. Неполярный полиэтилен практически не набухает в воде, тогда как целлофан, сделанный из полярной целлюлозы, легко промокает и пропускает воду.

Когда ВМС набухнет в достаточной степени, чтобы его молекулы могли разойтись, происходит растворение, образуется раствор ВМС. С точки зрения физической химии раствор ВМС – истинный. В нем растворенное вещество содержится в виде молекул или ионов (для полиэлектролитов). Но молекулы ВМС настолько велики, что по своим размерам они примерно соответствуют размеру коллоидных частиц, поэтому свойства растворов полимеров во многом близки к свойствам коллоидных растворов. Они рассеивают свет, их реологические свойства ближе к коллоидам. В отличие от лиофобных золь растворов полимеров (лиофильные золи) в хорошо растворяющих их растворителях агрегативно устойчивы, т. е. для их существования не требуется стабилизаторов. Это обусловлено сильным взаимодействием молекул растворителя с молекулами ВМС в таких растворах.

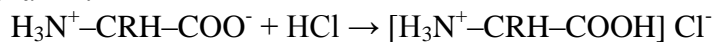
Нарушить устойчивость раствора ВМС можно введением в него жидкости, в которой данное ВМС растворяется плохо, либо электролита. В этом случае происходит процесс выделения ВМС из раствора, называемый высаливанием. Высаливание внешне схоже с коагуляцией. Различие между этими процессами в том, что коагуляция вызывается малыми добавками электролита и этот процесс необратим, тогда как для высаливания полиэлектролита требуется значительное количество электролита и процесс этот обратим. Молекулы или ионы добавляемого вещества как бы отбирают молекулы растворителя от молекул ВМС, вследствие чего наступает быстрое осаждение молекул полимера. Высаливание ВМС имеет большое практическое значение. Его применяют, например, для фракционирования белков или полисахаридов в биохимии и пищевой промышленности.

Другой особенностью растворов ВМС является их старение, которое проявляется в постепенном самопроизвольном изменении свойств раствора (например, вязкости) при его хранении. Старение вызывается действием на молекулы ВМС различных агрессивных химических реагентов (прежде всего – кислорода) или физических факторов (например, УФ излучение), которые приводят к разрушению молекул ВМС или их агрегации, т. е. старение вызвано изменением во времени физико-химических характеристик макромолекул.

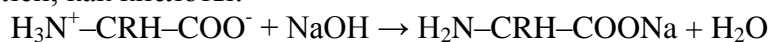
**Особенности растворов белков.** Подобно растворам низкомолекулярных веществ, растворы высокомолекулярных соединений можно разделить на электролиты и неэлектролиты. К неэлектролитам относятся, например, каучуки, нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза и др. К высокомолекулярным электролитам относятся вещества, содержащие карбоксильную группу –COOH, сульфо-группу –SO<sub>3</sub>H, аминогруппу –NH<sub>2</sub>.

Важнейшие высокомолекулярные электролиты – водные растворы белков. Белковые молекулы, будучи продуктами поликонденсации аминокислот, содержат основные группы –NH<sub>2</sub> и кислотные –COOH. Такие электролиты являются амфотерными, т. е. они способны диссоциировать и по основному и по кислотному типу (отщепляя соответственно ионы H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>).

В кислой среде белки диссоциируют и реагируют с кислотами с образованием солей, как основания.



В щелочной среде, напротив, белки диссоциируют и реагируют со щелочами с образованием солей, как кислоты:



Из приведенных уравнений видно, что в кислых средах молекулы белка заряжаются положительно, а в щелочных — отрицательно.

Предполагают, что, диссоциируя одновременно с отщеплением ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , белки в растворах находятся не в виде недиссоциированных молекул, а в виде амфотерных ионов. Образование подобного иона совершается за счет перехода иона водорода из карбоксильной группы в амино-группу:  $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CRH}-\text{COO}^-$ . Так или иначе, в белковой молекуле происходит чередование положительно заряженных ионов  $\text{NH}_3^+$  и отрицательно заряженных  $\text{COO}^-$ .

Однако заряд всей белковой молекулы в нейтральной среде может быть ненейтральным. Это определяется соотношением количества групп  $-\text{COOH}$  и  $-\text{NH}_2$ . Чем больше кислых групп  $-\text{COOH}$ , тем выше кислотные функции белка (казеин, желатин, альбумин и др.) и тем более преобладают отрицательные заряды над положительными. И наоборот, преобладание щелочных групп  $-\text{NH}_2$  придает белкам основные свойства (глиадин пшеницы, проламины и др.) и повышает число положительных зарядов. Таким образом, заряд белка зависит от соотношения в его молекулах карбоксильных и аминных групп, а также от pH среды. Изменяя pH раствора, можно создать такие условия, при которых заряд белковых молекул будет равен нулю. Такое состояние, когда молекулы белка в растворах электронейтральны, называется изоэлектрическим. Значение pH, при котором система находится в изоэлектрическом состоянии, называется изоэлектрической точкой (ИЭТ). Для каждого белка характерно свое значение pH, при котором он находится в изоэлектрическом состоянии.

### Изоэлектрические точки различных белков

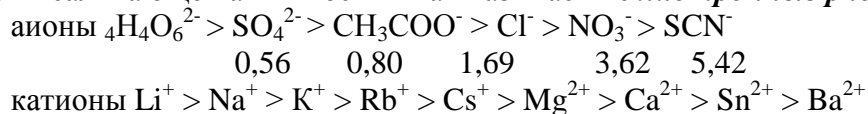
Белок	ИЭТ
Казеин	4,6
Желатин	4,7
Альбумин яйца	4,8
Гомоглобин	6,8
Глобулин	5,4
Глиадин пшеницы	9,8

Изоэлектрическая точка большинства белков лежит при  $\text{pH} < 7$ , что определяется их аминокислотным составом. У белков с преобладанием моноаминодикарбоновых кислот изоэлектрическая точка лежит в области  $\text{pH} < 7$ . Так, ИЭТ казеина, в котором преобладает глутаминовая кислота, находится при pH 4,6, у белков с преобладающим содержанием диаминомонокрбоновых кислот изоэлектрическая точка лежит в области  $\text{pH} > 7$ . Например, ИЭТ глиадина пшеницы находится при pH 9,8. В изоэлектрическом состоянии свойства растворов белков резко меняются: при этом они имеют, например, наименьшую вязкость, плохую растворимость, что связано с изменением формы макромолекул. При значении pH, близком к изоэлектрической точке, разноименно заряженные группы  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{COO}^-$  притягиваются друг к другу и нить закручивается в спираль. При смещении pH среды от изоэлектрической точки одноименно заряженные группы отталкиваются и цепь выпрямляется. Молекулы полимеров в развернутом состоянии придают растворам более высокую вязкость, чем молекулы полимеров, свернутые в спираль или клубок.

**Высаливание.** Растворы высокомолекулярных соединений, являясь истинными растворами, в отличие от золь обладают агрегативной устойчивостью. Коагуляция коллоидных растворов происходит при добавлении не-значительных количеств электролита и представляет собой необратимый процесс. Выделение дисперсной фазы полимеров происходит при высокой концентрации электролитов и является обратимым процессом. Так, яичный глобулин выделяется из раствора при полунасыщении раствора сульфатом аммония, а яичный альбумин — только при

полном насыщении. Выделение в осадок растворенного полимера, которое вызвано введением большого количества очень концентрированного раствора соли, называется высаливанием. Это явление совершенно отлично от коагуляции коллоидов.

Действие высаливающего компонента в случае водных растворов можно объяснить «конкуренцией» белка и ионов соли за диполи воды, из которых строятся гидратные оболочки белков и других полимеров. При этом гидратационная (связанная) вода отнимается высаливающим веществом у раствора полимера и растворимость его уменьшается. На этом основано осаждение белков и последовательное разделение их смесей. Высаливающим действием по отношению к водным растворам полимеров обладают соли, т. е. катионы и анионы, которые можно расположить по высаливающей активности в так называемые **лиотропные ряды**:



Числа, стоящие под формулами анионов, означают концентрацию натриевых солей соответствующих кислот, выраженную в моль/л. Наибольшим высаливающим действием обладает виннокислый натрий, а роданид натрия (ион  $\text{SCN}^-$ ) вообще не способен произвести высаливание при максимальной концентрации.

Расположение ионов в лиотропных рядах связано не с зарядностью ионов, а со степенью их гидратации. Чем больше ион способен связывать растворитель, тем больше он уменьшает способность среды растворять высокомолекулярное вещество. Полимер, выделенный из раствора высаливанием, после отмывки его от электролитов может быть снова переведен в раствор, т. е. это явление обратимо.

**Денатурация.** Белки под влиянием различных физических и химических факторов теряют свои первоначальные (нативные) свойства. Внешне это выражается в свертывании их и выпадении в осадок. Примером может служить свертывание белков яйца и затвердевание их при варке. Негидролитическое нарушение нативной (первоначальной) структуры белка называется денатурацией. При этом рвутся в основном водородные связи, изменяется пространственная структура белка. Денатурация белков обычно сопровождается понижением их растворимости, увеличением вязкости, потерей биологической активности.

Степень денатурации белка зависит от интенсивности воздействия на него различных факторов: чем интенсивнее воздействие, тем глубже денатурация. При слабом воздействии происходит разворачивание третичной структуры, при более сильном нарушается вторичная структура белка и макромолекула остается в форме своей первичной структуры (полипептидная цепь). Процесс денатурации иногда обратим, т. е. денатурированный белок при определенных условиях может перейти опять в нативный. При нагревании белков непрочные связи между цепями разрываются. При денатурации белки становятся нерастворимыми и в большей или меньшей мере утрачивают способность к набуханию.

Денатурация при кулинарной обработке пищевых продуктов кроме нагревания может быть вызвана и другими причинами. Например, взбивание яичного белка, сливок превращает их в пену, состоящую из пузырьков воздуха, окруженных тонкими белковыми пленками, образование которых также сопровождается разворачиванием пептидных цепей за счет разрыва связей при механическом воздействии. Таким образом, при образовании пленок происходит частичная или полная денатурация белка. В отличие от тепловой она называется поверхностной денатурацией.

Из других видов денатурации следует упомянуть кислотную денатурацию. Ее примером может служить скисание молока, при котором образующаяся кислота разрушает ионные и водородные связи, в результате чего разрыхляется структура и изменяется форма молекул белка. Денатурация может проходить также под влиянием солей тяжелых металлов и обработке продуктов ионизирующими лучами. С повышением концентрации белка в растворе денатурация его уменьшается. Так, например, белки круп довольно стойки к денатурации, так как содержат значительное количество воды.

**ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**  
**“Электролиты. Буферные системы. Коллоидные растворы ”**

1. При какой примерно температуре будет замерзать 48%-ный водный раствор этилового спирта?
2. Определить молярную массу спирта, если его водный раствор, содержащий 0,874 г спирта в 100 г воды, замерзает при  $-0,354^{\circ}\text{C}$ .
3. Осмотическое давление раствора, содержащего в 1 л 3,1 г анилина при  $21^{\circ}\text{C}$ , равно  $8,104 \cdot 10^4$  Па. Определить молярную массу анилина.
4. Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего 8 г сахарозы в 125 г  $\text{H}_2\text{O}$  при  $20^{\circ}\text{C}$ . Плотность раствора считать равной  $1\text{ г/см}^3$ .
5. Для приготовления антифриза на 30 л воды взяли 9 л глицерина ( $\rho=1,26\text{ г/см}^3$ ). Определить температуру замерзания приготовленного антифриза.
6. Вычислите pH равных объемов смеси 0,03 н. раствора уксусной кислоты и 0,1 н. раствора ацетата натрия ( $K_{\text{к}}=1,85 \cdot 10^{-5}$ ).
7. Вычислите pH 1 л буферного раствора, содержащего 10,5 г  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 16,05 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $K_{\text{о}}=1,79 \cdot 10^{-5}$ ).
8. К 150 мл 0,10 н. раствора  $\text{HCOOH}$  прилили 50 мл 0,20 н. раствора  $\text{HCOOK}$ . Вычислите pH образовавшегося буферного раствора ( $K_{\text{к}}=1,77 \cdot 10^{-4}$ ).
9. Рассчитайте, в каком соотношении необходимо смешать 0,4 н. раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с 0,1 н. раствором  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , чтобы получить буферный раствор с  $\text{pH}=4,44$  ( $K_{\text{к}}=1,85 \cdot 10^{-5}$ ).
10. Вычислите pH буферного раствора, содержащего 0,1 моль/л  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 0,1 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $K_{\text{о}}=1,79 \cdot 10^{-5}$ ).
11. Вычислите pH буферного раствора, содержащего в 2 л 3,6 г  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (в качестве кислоты) и 2,84 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (в качестве соли) ( $K_{\text{д}}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)=6,31 \cdot 10^{-8}$ ).
12. Вычислите pH буферного раствора, содержащего 0,05 моль/л  $\text{HCOOH}$  и 0,05 моль/л  $\text{HCOOK}$  ( $K_{\text{к}}=1,77 \cdot 10^{-4}$ ).
13. Навеска массой 4,1 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  растворена в 250 мл 0,2 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Вычислите pH полученного буферного раствора ( $K_{\text{к}}=1,85 \cdot 10^{-5}$ ).
14. Вычислить pH раствора  $\text{HNO}_2$  с молярной концентрацией 0,00078 моль/л, если степень диссоциации равна 4,8 %. Какова реакция среды?
15. ) Вычислить pH раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  с молярной концентрацией 0,00084 моль/л, если степень диссоциации равна 5,4 %. Какова реакция среды?
16. Вычислить pH раствора  $\text{HCOOH}$  с молярной концентрацией 0,0089 моль/л, если степень диссоциации равна 12,6 %. Какова реакция среды?
17. Вычислить pH раствора  $\text{NaOH}$  с молярной концентрацией 0,00062 моль/л, если степень диссоциации равна 86%. Какова реакция среды?
18. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH раствора бромид аммония с молярной концентрацией 0,01 моль/л.
19. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза pH раствора формиата калия с молярной концентрацией 0,1 моль/л.
20. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH раствора ацетата калия с молярной концентрацией 0,5 моль/л.
21. ) Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH раствора хлорида аммония с молярной концентрацией 0,05 моль/л.
22. Для получения гидрозоль йодида серебра смешали 20 мл 0,005 н. раствора нитрата серебра с 50 мл 0,1 н. раствора йодида калия. Написать схему строения мицеллы этого золь. Определить заряд гранулы и направление ее движения при электрофорезе.
23. Получен золь желатина в буферном растворе с  $\text{pH}=3$ . Какой заряд будут иметь частицы желатина, если изоэлектрическая точка его находится при  $\text{pH}=4,7$ ?

24. Золь бромида серебра получен смешиванием 20 мл 0,005 н. раствора нитрата серебра и 30 мл 0,0025 н. раствора бромида калия. Написать схему строения мицеллы полученного золя и определить направление движения гранулы бромида серебра при электрофорезе.
25. Получен золь гемоглобина в буферном растворе с рН=3,5. Какой заряд будут иметь частицы гемоглобина, если его изоэлектрическая точка находится при рН=6,7?
26. Золь бромида серебра получен сливанием равных объемов 0,01 н. раствора RbBr и 0,0005 н. AgNO<sub>3</sub>. Написать формулу мицеллы и указать название всех ее слоев.
27. Казеин, изоэлектрическая точка которого находится при рН=4,9, поместили в раствор, в котором концентрация гидроксидных ионов в 10 раз больше, чем в воде. Как заряжен казеин в растворе?
28. Написать формулу мицеллы, полученной сливанием равных объемов 0,0004 н. раствора бромида рубидия и 0,01 н. раствора нитрата серебра. Назвать все слои мицеллы.
29. Получен золь глобулина в буферном растворе с рН=3,0. Какой заряд будут иметь частицы глобулина, если его изоэлектрическая точка находится при рН=6,8?
30. Написать схему строения мицеллы гидрозоля бромида серебра, полученного при взаимодействии разбавленного раствора нитрата серебра с избытком бромида калия. Назвать все слои мицеллы.

### Методика решения типовых задач

**Типовое задание.** Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 М растворе равна  $1,32 \times 10^{-2}$ . Найти константу диссоциации кислоты и значение рК.

Решение.

Проведем расчет по приближенной формуле и подставим в нее известные из условия величины:  $K = \alpha^2$

$$C_M = (1,32 \times 10^{-2})^2 \times 0,1 = 1,74 \times 10^{-5}.$$

$$\text{Откуда: } \text{pK} = -\lg K = 4,76$$

**Типовое задание.** Написать формулу мицеллы гидрозоля хлорида серебра, полученного при взаимодействии сильноразбавленного раствора хлорида калия с избытком нитрата серебра. Определить направление движения гранулы при электрофорезе.

Методика выполнения. 1. Записать уравнение реакции, приводящее к получению золя, например:  $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{KNO}_3$ .

2. Установить состав ядра коллоидной частицы. Это вещество, образующее осадок – AgCl; хлористое серебро имеет ионную кристаллическую решетку, состоит из ионов Ag<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>. Состав ядра – mAgCl (m – несколько, некоторое число).

3. В избытке – AgNO<sub>3</sub>. Сравнить ионы вещества, находящиеся в растворе в избытке, с ионами, входящими в состав ядра: ядро - Ag<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>; вещество в избытке – Ag<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Одноименные или близкие по химической природе ионы могут быть ионами-стабилизаторами (потенциалопределяющими ионами), ионы стабилизаторы в данном случае Ag<sup>+</sup>.

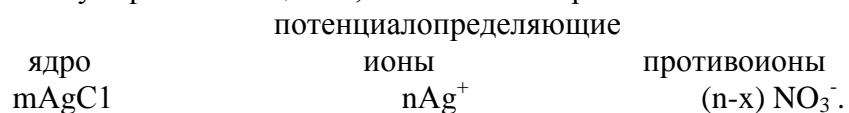
4. Записать выделенные две части мицеллы – ядро и слой потенциалопределяющих ионов. В нашем случае это mAgCl nAg<sup>+</sup>.

5. Обратит внимание на заряд образующейся системы, в данном случае – положительный.

6. Выбрать противоионы. Это тоже ионы вещества, находящиеся в избытке. В данном случае AgNO<sub>3</sub> дает:

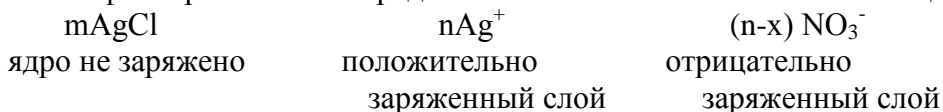


7. Продолжить схему строения мицеллы, записав слой противоионов:



Противоионы взаимодействуют со слоем потенциалопределяющих ионов кулоновскими силами. Поэтому число этих ионов ( $n-x$ ) несколько меньше количества потенциалопределяющих ионов ( $n$ ).

8. Зафиксировать знак заряда записанной вами системы – коллоидной частицы:



Поскольку  $n > (n-x)$ , то вся система заряжена положительно.

9. Завершить запись мицеллы, указав диффузный слой, который состоит из остальных противоионов.



10. Гранула заряжена положительно, поэтому при электрофорезе будет двигаться к катоду.

**Типовое задание.** В растворе имеется смесь белков – казеин, глиадин и глобулин – с ИЭТ, равными соответственно 4,6; 9,8; 5,4. К каким электродам будут двигаться молекулы аминокислот при электрофорезе в нейтральной среде? ( $\text{pH}=7$ ).

Методика выполнения

При величинах  $\text{pH}$  больше, чем величина ИЭТ (изоэлектрической точки), молекула белка заряжена отрицательно, а при величинах  $\text{pH}$  меньше, чем ИЭТ – положительно. Значит в нейтральной среде ( $\text{pH}=7$ ) будем иметь:

казеин	ИЭТ=4,6<7	заряд -
глобулин	ИЭТ=5,4<7	заряд -
глиадин	ИЭТ=9,8>7	заряд +

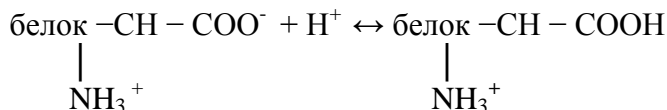
Таким образом, при электрофорезе казеин и глобулин будут двигаться к аноду, а глиадин – к катоду.

**Типовое задание.** Получен золь гемоглобина в буферном растворе с  $\text{pH}=3,5$ . Какой заряд будут иметь частицы гемоглобина, если его изоэлектрическая точка находится при  $\text{pH}=6,7$ ?

Методика выполнения

При величинах  $\text{pH}$  больше, чем величина ИЭТ (изоэлектрической точки), молекула белка заряжена отрицательно, а при величинах  $\text{pH}$  меньше, чем ИЭТ – положительно. Значит, при  $\text{pH}=6,7$  будем иметь избыток  $\text{H}^+$

ИЭТ= 6,7 > 3,5    заряд +  
схема:



Таким образом, при электрофорезе белок будет двигаться к катоду.

**Типовое задание.** Вычислить  $\text{pH}$  буферного раствора, состоящего из 80 мл 0,15 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 20 мл 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Константа электролитической диссоциации уксусной кислоты равна  $1,85 \cdot 10^{-5}$ .

Методика выполнения

По уравнению буферной смеси концентрация водородных ионов в буферном растворе опре-

деляется, как  $[H^+] = K \frac{[кислота]}{[соль]}$  или в других обозначениях  $C(H^+) = K \frac{C_{кислоты}}{C_{соли}}$ , где  $C_{кислоты}$  – концентрация кислоты;  $C_{соли}$  – концентрация соли в приготовленной буферной смеси.

Концентрация кислоты и соли в смеси может быть рассчитана по данным задачи:

$$C_{кислоты} = \frac{80 \cdot 0,15}{20 + 80} = 0,12; \quad C_{соли} = \frac{20 \cdot 0,1}{20 + 80} = 0,02 \text{ моль/л,}$$

где 80 и 20 – объемы кислоты и соли, взятые для приготовления буферного раствора, мл; 20+80 – общий объем раствора.

Полученные величины подставляются в уравнение буферной смеси:

$$C(H^+) = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,12}{0,02} = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Далее находим величину pH:  $pH = -\lg C(H^+)$ ,

$$pH = -\lg(1,11 \cdot 10^{-4}),$$

$$pH = -(\lg 1,11 - 4 \lg 10) = 4 - 0,045 = 3,955; \quad pH = 3,955.$$

Ответ: pH=3,955.

### Лабораторная работа

#### “Измерение тепловых эффектов химических реакций и физических процессов” (калориметрия)

**Приборы и материалы:** калориметр, термометр Бекмана или термометр с делениями 0–50° (цена деления 0,1°), весы, часовое стекло, стакан, мензурка, термометр, фарфоровая чашечка, стеклянная палочка, держатель, щипцы, магнитная мешалка, теххимические весы, пипетки, мерный цилиндр на 150 мл, растворы 1 н. NaOH и 1 н. HCl, измельченный и высушенный CuSO<sub>4</sub> в эксикаторе, измельченный CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O. Калориметр.

Реакция нейтрализации является экзотермической реакцией. За счет выделяющейся теплоты нагреваются реакционная смесь и стенки стакана. Если скачок температуры измерить достаточно быстро, то можно пренебречь нагреванием стенок стакана. Для измерения температуры реагентов и реакционной смеси использовать термометр с ценой деления 0,1 °С

Работа выполняется в простейшем калориметре (рис. 1.)

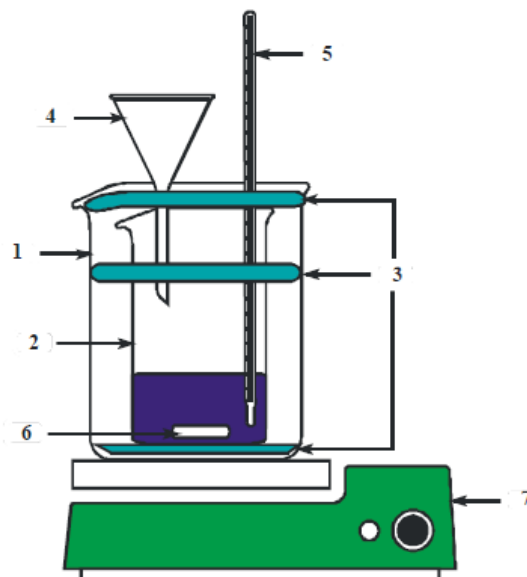


Рис. 1. Калориметр:

- 1) внешний стакан, 2) внутренний стакан,
- 3) пенополиэтиленовые прокладки, 4) воронка, 5) термометр, 6) сердечник магнитной мешалки, 7) магнитная мешалка



Термометр содержит ртуть и является очень хрупким устройством, поэтому при разборке прибора его предельно осторожно извлекают первым. В калориметрии часто используется термометр Бекмана. Шкала такого термометра составляет всего  $5^{\circ}$ , что дает возможность нанести цену деления  $0,01^{\circ}$ . Наиболее крупными цифрами отмечены целые градусы, условно подписанные от 0 до 5. Длинными чертами – десятые доли градуса, подписанные через  $0,2^{\circ}$ , самыми короткими – сотые доли. Все цифры подписаны над чертой, к которой они относятся. Термометр устроен так, что количество ртути в его «шарике» и капилляре можно регулировать, подливая ее из специальной емкости в верхней части термометра. Таким образом, термометр можно настроить на любую температуру от  $-20$  до  $+150^{\circ}\text{C}$ . Это значит, что температуру данный термометр не измеряет, а отсчитывает только небольшие изменения в пределах своей шкалы. В данной работе термометр заранее настроен на температуру в лаборатории. Внимательно рассмотрите шкалу термометра и найдите конец столбика ртути где-то посередине шкалы. Чтобы не сбить настройку, термометр нельзя переворачивать и нежелательно класть горизонтально, так как при этом ртуть может перетекать между основной частью термометра и дополнительной емкостью. Вынутый термометр следует аккуратно поставить вертикально в ведро, массивный мерный цилиндр или дополнительное гнездо калориметра. В работе может также использоваться традиционный термометр с делениями  $0,1^{\circ}$ , который не требует настройки, но имеет в 10 раз меньшую точность отсчета небольших значений  $\Delta t$ .

В предложенном калориметре используется стеклянная мешалка с гибкой связью резиновой трубки с металлической осью электромотора. Перед разборкой прибора после извлечения термометра следует сразу отсоединить стеклянную ось мешалки от резиновой трубки. Для этого, придерживая одной рукой ось мешалки, другой рукой аккуратно снимают резиновую трубку со стеклянной оси. После этого можно открутить крышку. Поднимать открытую крышку следует опять же осторожно, следя за тем, чтобы не сломать стеклянную мешалку. После этого можно извлечь стакан для реакционной смеси. Собирают прибор в обратной последовательности.

**Опыт 1. Измерение теплоты реакции нейтрализации.** Реакция между любой сильной кислотой и любым сильным основанием в сокращенной ионной форме, будет иметь следующий вид:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ . Поэтому и теплота нейтрализации не будет зависеть от того, какую именно сильную кислоту и щелочь взять.

**Ход опыта.** После разборки прибора в чистый и сухой стеклянный стакан (вместе с мешалкой он весит около 100 г, но для повышения точности можно взвесить на технических весах) налейте 150 мл  $0,1$  н. NaOH (пипеткой на 50 мл в три приема). Установите стеклянный стакан в калориметр.

Проденьте мешалку через отверстие в крышке и аккуратно, без перекоса, закрутите крышку, следя за погружением мешалки в стакан со щелочью. Придерживая левой рукой стеклянную ось, правой наденьте на нее резиновую трубку. Поворачивая вручную железную ось мотора, убедитесь, что мешалка вращается на небольшой высоте над дном стакана без заедания. В широкое отверстие крышки вставьте пробирку, предварительно налив в нее пипеткой 10 или 10,77 мл  $2$  н. HCl для выравнивания температуры среды. После этого можно установить термометр, убедиться, что его «шарик» полностью погружен в жидкость, но не задевается мешалкой. Затем включается электромотор.

Найдите конец ртутного столбика и убедитесь, что он находится не выше чем  $1,5^{\circ}$  от краев шкалы. Проследите за тем, чтобы столбик ртути не имел разрывов. Обратитесь к преподавателю или лаборанту, если имеется разрыв или конец столбика ртути не находится в средней части термометра. Не пытайтесь сами перенастроить термометр, лучше подогнать температуру раствора, слегка нагрев его или охладив. Или воспользуйтесь термометром на интервал  $0-50^{\circ}$  с ценой деления  $0,1^{\circ}$ , для которого настройка не требуется.

Отметьте время и начните отсчитывать и записывать температуру один раз в минуту. Сделайте не менее пяти отсчетов, после чего содержимое пробирки с кислотой быстро влейте в щелочь сквозь отверстие. Продолжайте делать отсчет температуры в том же темпе и сделайте еще не менее пяти отсчетов после смешивания реагентов. Время сливания и результаты отсчета запишите в таблицу.

Время, мин	0	1	2	3	4	5	5,5	6	7	8	9	10
t, условн. °							слив.					

По результатам измерений постройте график в координатах температура – время. Отведите не менее 10 см на 1°. График состоит из двух почти прямых линий хода температуры и скачка. Для максимально точного отсчета сразу проводят касательные к прямым линиям, а затем вертикальную линию через середину скачка. По пересечению вертикальной линии с касательными отсчитайте скачок температуры  $\Delta t$ .

В данной лабораторной работе теплоемкость будет определяться упрощенным расчетным методом. Так как будут изучаться разбавленные водные растворы, то будет учитываться только теплоемкость воды и стеклянного стакана с мешалкой (меньший вклад).

Оценить тепловой эффект реакции нейтрализации в предположении, что удельная теплоемкость водного раствора с массой  $m$  равна  $c_p = 4,18$  Дж/(г·град). Удельная теплоемкость различных сортов стекла различна, но для большинства лабораторных стекол ее можно принять равной 0,7 Дж/(г·град). Плотность растворов принимается за 1 г/мл. При массе стеклянного стакана с мешалкой 100 г, содержащем 115г раствора, суммарная теплоемкость системы составит:

$$C = 115 \text{ г} \cdot 4,18 \text{ Дж/(г·град)} + 100 \text{ г} \cdot 0,7 \text{ Дж/(г·град)} = 549 \text{ Дж/град.}$$

Тогда количество выделившейся теплоты  $Q = c_p \times m \times \Delta t$ . Измерить плотность ( $\rho$ ) конечного раствора. Разделив его на количество моль прореагировавших веществ (0,015 моль), вы найдете молярную теплоту нейтрализации.

**Опыт 2. Измерение теплоты гидратации кристаллогидратов.** Теплоту гидратации в реакциях типа  $\text{CuSO}_4(\text{тв.}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{тв.})$  сложно измерить непосредственно из-за плохого контакта термометра с твердым веществом, замедленности процессов с твердым веществом и т. п. Поэтому обычно теплоту подобных процессов определяют методом расчета исходя из закона Гесса. Для этого измеряют две величины: молярные теплоты растворения безводной соли и кристаллогидрата – и находят разницу между ними.

$$\Delta H(\text{гидратации}) = \Delta H(\text{раств. безв. соли}) - \Delta H(\text{раств. крист.}).$$

*Определение молярной теплоты растворения безводной соли.* В калориметр поместите 150 мл дистиллированной воды и соберите калориметр, как в опыте 1. В сухую пробирку насыпается 0,015 моль взвешенной на технических весах безводной соли, для  $\text{CuSO}_4$  эта масса составляет 2,39 г. Дальнейшие измерения и расчет проводят как в опыте 1, но после высыпания твердой навески необходимо делать ежеминутные отсчеты, пока вся навеска не растворится и еще пять после полного растворения навески.

*Определение молярной теплоты растворения кристаллогидрата.* Так же, как в предыдущем опыте, берется 0,015 моль кристаллогидрата, для  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{тв.})$  эта масса составляет 3,74 г. Окончательный расчет теплоты гидратации проводится по формуле

$$\Delta H(\text{гидратации}) = \Delta H(\text{раств. безв. соли}) - \Delta H(\text{раств. крист.})$$

### Лабораторная работа

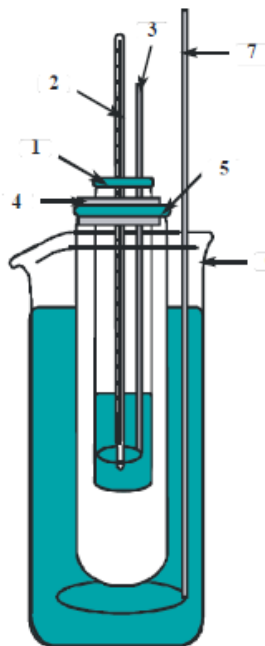
#### *“Криоскопический метод определения молекулярной массы растворенных веществ и коллигативных свойств растворов”*

**Приборы и материалы:** криоскоп с термометром Бекмана или термометром с ценой деления 0,05–0,01°, пипетка на 25 мл, поваренная соль, снег или лед, глюкоза, мочевины, хлорид калия.

Основная часть криоскопа – это внутренняя пробирка с пробкой, через которую проходит термометр (рис.1). Через пробку проходит также отверстие, в которое вставлена проволочная мешалка. Внутренняя пробирка с термометром и мешалкой помещается в широкогорлую пробирку, служащую «воздушной рубашкой». Собранный прибор погружают через отверстие в крышке в толстостенный стакан, заполненный на 2/3 охлаждающей смесью, состоящей из мелкоизмельченного льда или снега и соли в весовом отношении 5:1. Температура охлаждающей

смеси должна поддерживаться путем добавления при перемешивании льда или снега на  $3-5^{\circ}$  ниже температуры замерзания растворителя. Температура охлаждающей смеси контролируется обычным термометром. Термометр Бекмана предназначен для измерений малых разностей температур. Шкала термометра обычно разделена на  $5-6^{\circ}$ , цена деления  $0,01^{\circ}$ . Это позволяет с помощью лупы делать отсчеты с точностью до  $0,002-0,003^{\circ}$ .

В верхней части термометра имеется резервуар с ртутью, соединенный капилляром с нижним резервуаром. Это дает возможность при необходимости менять количество ртути в нижнем резервуаре. Переводя некоторое количество ртути из нижнего резервуара в верхний или наоборот, всегда можно настроить термометр так, чтобы температура замерзания растворителя лежала в верхней части шкалы термометра. Перед работой следует установить термометр на измеряемую температуру замерзания растворителя (воды) таким образом, чтобы при  $0^{\circ}\text{C}$  ртуть находилась в верхней части шкалы, примерно между четвертым и пятым делениями. Настройку начинают с приготовления охлаждающей смеси для термометра. Для этого в стакан берут около 500 мл воды и охлаждают льдом до температуры  $2-3^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 1. Прибор для криоскопических измерений:**  
**1, 5) внутренняя и внешняя пробирки соответственно, 2) термометр,**  
**3, 7) ручные механические мешалки, 4) прокладка, б) стакан с охлаждающей смесью**

Температуру воды в стакане контролируют обычным термометром. Затем нагревают ртуть нижнего резервуара рукой и дают ей возможность заполнить весь капилляр доверху и, переворачивая термометр верхним резервуаром вниз, добиваются соединения ртути верхнего и нижнего резервуаров. После этого **осторожно**, чтобы не разорвать ртутный столбик, термометр переворачивают в обычное вертикальное положение и погружают нижний резервуар в подготовленную охлажденную воду, выдерживая его около 5 мин и добавляя в воду лед. Затем, не вынимая термометра из стакана, ртутный столбик обрывают от верхнего резервуара путем резкого, но не сильного толчка указательным пальцем по верхней части термометра. В случае, если требуемый разрыв не происходит или ртуть в верхнем резервуаре разбивается на мелкие капельки, термометр переворачивают верхним резервуаром вниз, соединяют ртуть, возвращают термометр в исходное положение и погружают в охлаждающую смесь. Через 1–2 мин обрыв ртути повторяют. Настройку термометра проверяют, погрузив его в стакан с охлаждающей смесью, имеющей температуру  $0^{\circ}\text{C}$ . Ртутный столбик при этом должен находиться вверху примерно между четвертым и пятым делениями. После настройки термометр необходимо свободно закрепить в вертикальном положении в стакане со льдом с помощью штатива. На дно стакана во избежание порчи термометра можно предварительно положить кусочек картона.

**Опыт 1. Определение молекулярной массы вещества.** Чтобы определить молекулярную массу вещества криоскопическим методом вначале определяют экспериментально температуру замерзания растворителя и раствора.

*Определение температуры замерзания растворителя.* Во внутреннюю пробирку криоскопа вставляют обычный термометр и наливают 25 мл дистиллированной воды. Затем опускают эту пробирку в охлаждающую смесь и, помешивая растворитель мешалкой, охлаждают его до 1–2 °С.

Потом вместо обычного термометра в отверстие пробки пробирки вставляют термометр Бекмана так, чтобы резервуар с ртутью был полностью погружен в растворитель, а внутреннюю пробирку с термометром вытирают фильтровальной бумагой, переносят и закрепляют во внешнюю широкую пробирку, находящуюся в охлаждающей смеси. По термометру Бекмана наблюдают за понижением температуры растворителя. Поскольку охлаждение происходит медленно, жидкость во внутренней пробирке переохлаждается и не замерзает ниже точки ее замерзания (для воды ниже 0 °С). Однако при встряхивании растворителя в состоянии переохлаждения мешалкой сразу начинается кристаллизация, сопровождающаяся, как правило, выделением тепла, и температура повышается до точки замерзания растворителя. Столбик ртути при этом поднимается и останавливается в точке замерзания. Здесь и выполняют с помощью лупы точный отсчет температуры по термометру Бекмана и записывают. Это и будет температура замерзания растворителя. С целью повышения точности опыт повторяют 2–3 раза и берут средний отсчет. Для этого внутреннюю пробирку с термометром и мешалкой вынимают из «воздушной рубашки» (широкой пробирки), теплом руки при перемешивании мешалкой расплавляют образовавшийся лед и опыт повторяют. Растворитель после опыта оставляют в пробирке.

*Определение температуры замерзания раствора.* По указанию преподавателя берут вещество, молекулярную массу которого необходимо определить. Взвешивают на аналитических весах навеску этого вещества в пределах 0,30–0,60 г с точностью до 0,0002 г и всыпают в растворитель внутренней пробирки. Перемешивают раствор мешалкой, помещают в охлаждающую смесь. Измерение температуры замерзания раствора производят аналогично измерению температуры замерзания растворителя. Опыт повторяют 2–3 раза. Данные записывают в таблицу. Используя уравнения, рассчитывают  $\Delta T$  и молекулярную массу.

$$\Delta T = K \cdot C_m, \text{ или } \Delta T = E \cdot C_m,$$

где  $\Delta T$  – относительное понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения раствора;

$K$  – криоскопическая постоянная растворителя, град/моль;

$E$  – эбулиоскопическая постоянная растворителя, град/моль;

$C_m$  – моляльная концентрация растворенного вещества, моль/кграстворителя (моляльность раствора), которая определяется:  $C_m = m_{\text{вещества}} / (M \cdot m_{\text{растворителя}})$ .

Наименование жидкости	Температура замерзания				$\Delta T = T_0 - T_1$
	1-й	2-й	3-й	Средняя	
Растворитель ( $T_0$ )					
Раствор ( $T_1$ )					

**Опыт 2. Определение степени электролитической диссоциации хлорида калия.** Определение кажущейся степени диссоциации хлорида калия проводят по описанной в опыте 1 методике. Взвешивают (с точностью до 0,0002 г) 0,5 г хлорида калия и высыпают в 25 мл растворителя внутренней пробирки, температура которого определена ранее. Затем определяют температуру замерзания раствора. Нагревают пробирку рукой и определение повторяют 2–3 раза. Полученные результаты заносят в таблицу, аналогичную таблице в опыте 1. Получают  $\Delta T$  экспериментальное ( $\Delta T_{\text{эксп}}$ ). По уравнениям рассчитывают  $\Delta T$  теоретическое ( $\Delta T_{\text{теор}}$ ). Затем, используя уравнения, рассчитывают изотонический коэффициент  $i$  и кажущуюся степень электролитической диссоциации  $\alpha$ .

Таким образом, для разбавленных растворов электролитов понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения определяются следующим образом:  $\Delta T = i \cdot K \cdot C_m$ , или  $\Delta T = i \cdot E \cdot C_m$ ,

где  $i$  – изотонический коэффициент Вант-Гоффа.

Изотонический коэффициент Вант-Гоффа показывает, во сколько раз общее число частиц в растворе (ионов и недиссоциированных молекул) больше первоначального числа молекул электролита, внесенного в раствор. Изотонический коэффициент  $i$  рассчитывают по формуле

$$i = \frac{\Delta T_{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{теор}}},$$

где  $\Delta T_{\text{эксп}}$  – понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения раствора, полученное экспериментально, т. е. опытным путем;

$\Delta T_{\text{теор}}$  – то же, полученное теоретически, т. е. расчетным путем.

Зная величину изотонического коэффициента  $i$ , можно вычислить степень электролитической диссоциации слабого электролита ( $\alpha$ ):

$$i = 1 + \alpha(n - 1), \text{ или } \alpha = \frac{i - 1}{n - 1},$$

где  $n$  – число ионов, на которое диссоциирует электролит.

Для бинарного электролита  $\alpha = i - 1$ .

**Опыт 3. Определение осмотического давления раствора.** Гидростатическое давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы задержать осмос, называется осмотическим давлением.

На основании данных опытов 1 и 2, используя формулы, рассчитывают осмотическое давление неэлектролитов и электролитов.

Вант-Гофф установил зависимость осмотического давления от концентрации раствора и от температуры:

$$P_{\text{осм}} = C \cdot R \cdot T,$$

а для растворов электролитов  $P_{\text{осм}} = i \cdot C \cdot R \cdot T$ ,

где  $P_{\text{осм}}$  – осмотическое давление;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

### Лабораторная работа

#### “Определение рН водных растворов электролитов”

рН растворов В настоящее время большое значение приобрел потенциметрический метод, который позволяет быстро и точно ( $< 0,1$  рН) определять значения рН даже при исследовании мутных и окрашенных растворов. Этот метод определения концентрации ионов водорода (рН растворов) основан на измерении электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента, для которого потенциал одного электрода известен (электрод сравнения). Второй электрод (индикаторный) выбирается таким образом, чтобы величина его потенциала зависела от рН данного раствора.

**Реактивы и материалы:** пипетки, промывалка, стаканчики, фильтровальная бумага, буферные растворы для настройки приборов, растворы: 0,01 М и 0,1 М HCl, 0,01 М и 0,1 М CH<sub>3</sub>COOH, 0,01 М NaOH.

**Опыт 1. Потенциметрический метод определения рН растворов.** Потенциметрический метод определения рН растворов основан на измерении с помощью потенциометра и двух электродов электродвижущей силы (э. д. с.) концентрационной цепи. Для измерения рН используют потенциометры различных типов со стеклянными измерительными (индикаторными) электродами. Стеклянные электроды применяются для определения рН в диапазоне от 1 до 14. Стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубочку, заканчивающуюся стеклянным шариком, заполненным 0,1 М HCl, в которую погружена серебряная проволока, покрытая AgCl.

На границе раздела стекло – раствор возникает скачок потенциала, величина которого зависит от состава стеклянного шарика и активной концентрации водородных ионов в растворе. Ио-



бо по отношению к ионам, образующим комплексное или труднорастворимое соединение, выпадающее в осадок. При окислительно-восстановительном потенциометрическом титровании применяют инертный платиновый электрод, измеряющий окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) испытуемого раствора.

В качестве индикаторного электрода при потенциометрическом титровании обычно используют стеклянный электрод, а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный.

На основании данных по изменению э. д. с. или рН при титровании строят **интегральную** кривую потенциометрического титрования в координатах: зависимость э. д. с. или рН (ось ординат) от добавления определенного объема титранта (ось абсцисс),  $pH = f(V \text{ мл титранта})$ . Эквивалентную точку находят по перегибу на кривой титрования.

Однако более удобно следить не за изменением величины э. д. с. или рН раствора, а за отношением изменения этих величин к соответствующему изменению объема прибавленного титранта, т. е.  $\Delta E / \Delta V = f(V \text{ мл титранта})$  или  $\Delta pH / \Delta V = f(V \text{ мл титранта})$ , где  $\Delta E = E_2 - E_1$ , или  $\Delta pH = pH_2 - pH_1$  – разность потенциалов или рН между двумя измерениями, а  $\Delta V = V_2 - V_1$  – разница в объемах титранта при первом и втором измерениях. Откладывая на оси ординат значение  $\Delta E / \Delta V$  или  $\Delta pH / \Delta V$ , а на оси абсцисс – объем прилитого титранта, строят **дифференциальную** кривую титрования. Эквивалентную точку находят по вершине возврата.

**Опыт 1. Потенциометрическое титрование сильной кислоты сильным основанием.** В стакан объемом 100 или 200 мл отмеривают с помощью пипетки точный указанный преподавателем объем раствора HCl, концентрацию которого необходимо определить, опускают туда металлический остекленный перемешивающий стержень и ставят стакан на столик магнитной мешалки. Опускают в раствор электроды, включают мешалку и измеряют рН исследуемого раствора с помощью любого потенциометра. Затем из бюретки приливают по 1 мл 0,1 н. раствора NaOH при непрерывном перемешивании и после добавления каждой порции щелочи записывают показания рН-метра. При приближении к точке эквивалентности рН исследуемого раствора резко возрастает, что указывает на конец титрования.

Приливание щелочи производят до тех пор, пока рН раствора не станет равной 12–13. Полученные результаты записывают в таблицу.

V мл 0,1 М NaOH	$\Delta V$ мл 0,1 М NaOH	pH	$\Delta pH$	$\Delta pH / \Delta V$
0				
1 и т. д.				

На основании таблицы построить интегральную и дифференциальную кривые титрования (рис. 1). Найти по графику точку эквивалентности, а затем эквивалентный объем щелочи и рассчитать массу кислоты:

$$C_{\text{экв(HCl)}} = (C_{\text{экв(NaOH)}} \cdot V_{\text{(NaOH)}}) / V_{\text{(HCl)}},$$

$$T_{\text{(HCl)}} = (C_{\text{экв(HCl)}} \cdot M_{\text{экв(HCl)}}) / 1000,$$

$$m_{\text{(HCl)}} = T_{\text{(HCl)}} \cdot V_{\text{(HCl)}}.$$

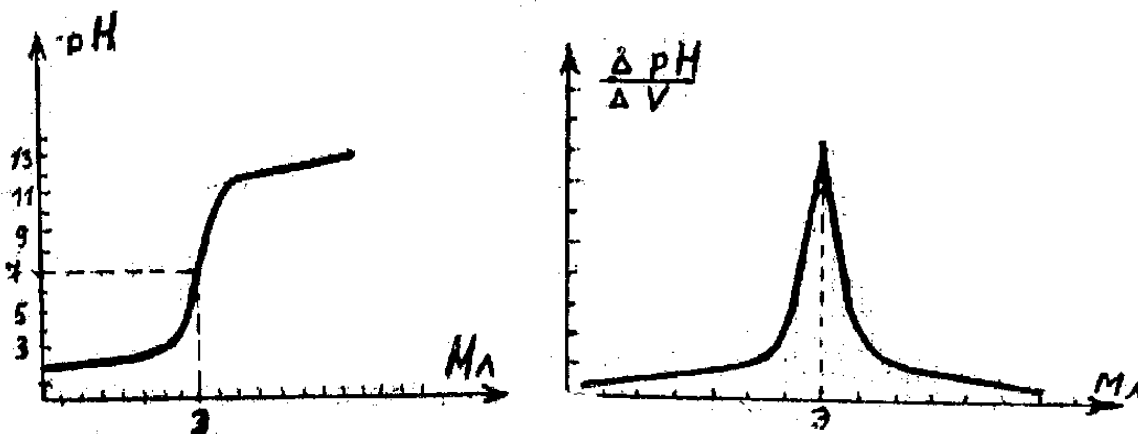


Рис. 1. Интегральная (слева) и дифференциальная (справа) кривые потенциометрического титрования

**Опыт 2. Потенциометрическое титрование слабой кислоты сильным основанием.** Для опыта по указанию преподавателя берут определенный объем раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и, как в опыте 1, титруют 0,1 М  $\text{NaOH}$ . Методика работы и форма отчетности та же, что и в опыте 1. Сравнить кривые титрования в обоих опытах и сделать соответствующие выводы.

### Лабораторная работа “Свойства буферных растворов”

**Реактивы и материалы:** 0,1 М и 0,2 М растворы  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0,1 М и 0,2 М растворы  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 0,01 М, 0,1 М и 1 М растворы  $\text{HCl}$ , 0,1 М и 1 М растворы  $\text{NaOH}$ , 0,9%-ный раствор  $\text{NaCl}$ , раствор универсального индикатора со шкалой, универсальная индикаторная бумага, фенолфталеин, метилоранж, шесть бюреток с соответствующими растворами, пипетки, шесть колб для титрования, шесть стаканчиков на 100 мл, шесть пробирок со штативом.

**Опыт 1. Приготовление буферных растворов.** Приготавливают в трех пронумерованных колбах а, б и в по 30 мл ацетатных буферных растворов следующего состава:

- а) 24 мл 0,2 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 6 мл 0,2 М раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;
- б) 6 мл 0,2 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 24 мл 0,2 М раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;
- в) 15 мл 0,2 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 15 мл 0,2 М раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

Содержимое колб перемешивают встряхиванием. Рассчитывают рН буферов, используя следующие уравнения:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{к}} \frac{C_{\text{кислоты}} \cdot V_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}} \cdot V_{\text{соли}}}, \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Измерить рН буферных растворов на рН-метре и сопоставить полученные данные с расчетными. Сделать вывод о влиянии соотношения концентрации кислоты и соли на рН буферных растворов.

**Опыт 2. Разбавление буферных растворов.** Берут пипеткой по 10 мл буфера из колбы а (опыт 1) и переносят еще в две колбы – 1 и 2. Раствор в колбе 1 разбавляют в 2,5 раза добавлением 15 мл дистиллированной воды, а в колбе 2 – в 5 раз добавлением 40 мл воды. Содержимое колб перемешивают встряхиванием. Затем в три пронумерованные пробирки отбирают пипеткой из колб а, 1 и 2 по 5 мл буферного раствора и прибавляют в каждую пробирку по три капли универсального индикатора. Сопоставляя окраску неразбавленного раствора (пробирка 1) с окраской разбавленных (колбы 1, 2 и пробирки 2, 3), делают вывод о влиянии разбавления на рН буферных растворов. Сопоставление окраски лучше выполнять над листом белой бумаги сверху пробирок через всю толщу буферных растворов.

**Опыт 3. Действие кислот и щелочей.** Для работы взять шесть пронумерованных пробирок одинакового диаметра. В пробирки 1 и 4 наливают по 2 мл 0,2 М раствора уксусной кислоты и по 3 мл 0,2 М ацетата натрия. Рассчитывают рН полученных буферных растворов. В пробирки 2 и 5 наливают по 5 мл физиологического раствора (0,9%-ный раствор хлорида натрия), в пробирки 3 и 6 – по 5 мл дистиллированной воды. В пробирки 1, 2, 3 добавляют по три капли фенолфталеина и на белом фоне прибавляют, считая капли, 1 М раствор  $\text{NaOH}$  до появления малиновой окраски. Затем в пробирки 4, 5, 6 добавляют по три капли метилоранжа и на белом фоне прибавляют, считая капли, 1 М раствор  $\text{HCl}$  до появления оранжево-розовой окраски. Результаты наблюдений записывают в таблицу.

Число капель 1 М раствора	Ацетатный буфер	Физиологический раствор	Вода
$\text{NaOH}$	Пробирка 1	Пробирка 2	Пробирка 3
$\text{HCl}$	Пробирка 4	Пробирка 5	Пробирка 6

**Опыт 4. Определение буферной емкости.** 1. Готовят два буферных раствора, рН которых отличается на единицу. Для этого в первую колбу для титрования сливают пипетками по 5 мл 0,2 н. растворов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Во второй колбе готовят раствор сравнения с рН (на



единицу меньше), сливая 9 мл 0,2 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 1 мл 0,2 М раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Рассчитывают и записывают значение рН в таблицу.

В обе колбы добавляют по три капли метилоранжа и содержимое первой колбы титруют 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  до получения одинаковой окраски с раствором сравнения (колба 2). По уравнению рассчитывают буферную емкость:

$$V = \frac{C_{\text{эkv}} \cdot V}{V_{\text{буф}}}$$

2. Аналогично готовят два буферных раствора, рН которых отличается на единицу, используя 0,1 М растворы  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . В первую колбу берут по 5 мл 0,1 М растворов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . В другой колбе готовят раствор сравнения, имеющий рН на единицу меньше, сливая 9 мл 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 1 мл 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Вычисляют значения рН приготовленных растворов. Затем в обе колбы добавляют по три капли метилоранжа и буферный раствор в первой колбе титруют 0,1 М раствором  $\text{HCl}$  до получения одинаковой окраски индикатора в растворе сравнения (буфер в колбе 2). Рассчитывают буферную емкость и записывают все данные в таблицу.

Исследуемый буферный раствор	рН <sub>1</sub>	рН <sub>2</sub>	N <sub>к</sub>	V <sub>к</sub>	Буферная емкость, экв/л
5 мл 0,2 М раствора $\text{CH}_3\text{COOH}$ + 5 мл 0,2 М раствора $\text{CH}_3\text{COONa}$					
5 мл 0,1 М раствора $\text{CH}_3\text{COOH}$ + 5 мл 0,1 М раствора $\text{CH}_3\text{COONa}$					

На основании полученных данных сделать выводы:

а) изменяется ли рН буферных растворов при изменении концентрации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , но при неизменном их соотношении;

б) влияет ли концентрация соли и кислоты на буферную емкость.

**Опыт 5. Определение буферной емкости почвенной вытяжки.** Отвешивают на технохимических весах 20 г почвы, переносят ее в коническую колбу, приливают 100 мл воды и встряхивают в течение 3 мин. Затем фильтруют через складчатый фильтр и определяют рН фильтрата. В две колбочки отмеривают по 20 мл приготовленной почвенной вытяжки. В одну из колбочек прибавляют две капли фенолфталеина и титруют 0,1 М раствором  $\text{NaOH}$  до появления слабого малинового окрашивания, в другую добавляют две-три капли индикатора метилового красного и титруют 0,1 М раствором  $\text{HCl}$  до появления оранжево-розового окрашивания. Рассчитывают буферную емкость. Для сравнения выполняют такой же опыт с безбуферным раствором, приготовленным из дистиллированной воды с добавлением к нему щелочи или кислоты до достижения такой же величины рН, как и у почвенной вытяжки.

По результатам опыта делают вывод о буферности почвы.

### Лабораторная работа.

#### “Адсорбция уксусной кислоты на поверхности почвы”

**Реактивы и материалы:** 0,025 М, 0,05 М, 0,1 М, 0,2 М растворы  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 0,1 М раствор  $\text{NaOH}$  с бюреткой, почва, фенолфталеин, четыре конические колбы на 250 мл с пробками и четыре конические колбы на 100–150 мл, четыре стаканчика на 100 мл, четыре воронки, круглые фильтры, пипетки на 50 и 10 мл.

**Ход опыта.** На технохимических весах берут навески по 5 г почвы и вносят в четыре сухие колбы, отмеряют по 50 мл растворов уксусной кислоты, указанной в таблице нормальности, и заливают навески почвы. Колбы закрывают пробками, встряхивают и оставляют на 15–20 мин, время от времени повторяя встряхивание. В это время точно определяют начальную концентрацию  $C_0$  растворов уксусной кислоты. Для этого берут пипеткой по 10 мл исходных растворов

уксусной кислоты и титруют 0,1М раствором NaOH с индикатором фенолфталеином (две капли). Концентрацию  $C_0$  выражают в миллимолях  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , содержащихся в 1 мл раствора.

Пример. Для определения *точной концентрации кислоты* взяли 10 мл приблизительно 0,025 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (концентрация в колбе 1) и затратили при титровании 2,52 мл 0,1 М раствора NaOH. Нормальная концентрация раствора кислоты, исходя из уравнения  $N_K \cdot V_K = N_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}}$ , будет следующей:

$$N_K = (2,52 \cdot 0,1) / 10 = 0,0252 \text{ н.}$$

Поскольку уксусная кислота одноосновная, ее нормальная концентрация совпадает с молярной, т. е. 0,0252 н. = 0,0252 М.

В 1000 мл раствора будет содержаться 0,0252 моль, или 25,2 ммоль,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а в 1 мл – 0,0252 ммоль. Значит, начальная концентрация в колбе 1  $C_0 = 0,0252$  ммоль/мл. Аналогичным образом рассчитывают точную концентрацию  $C_0$  в колбах 2, 3 и 4.

Через 15–20 мин после наступления равновесия растворы в другой серии колб отделяют от почвы фильтрованием в отдельные колбочки. Почву при этом не взбалтывают, а сливают отстоявшийся раствор на фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата.

Равновесную концентрацию кислоты в фильтрате  $C_1$  также определяют титрованием. Для этого берут, как и в первом случае, пипеткой 10 мл раствора, добавляют две капли фенолфталеина, титруют 0,1 н. раствором NaOH и рассчитывают равновесную концентрацию  $C_1$  уксусной кислоты.

Количество адсорбированной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $x$ ) в миллимолях на 5 г почвы находят по формуле  $x = (C_0 - C_1) \cdot 50$ . Количество миллимолей уксусной кислоты, адсорбированных 1 г почвы, находят путем деления разности  $x$  на навеску почвы  $m$ , равную 5 г ( $x/m$ , ммоль/г). Полученные данные заносят в таблицу. По данным опыта на миллиметровой бумаге строят изотерму адсорбции, причем по оси абсцисс наносят значение  $C_1$ , а по оси ординат –  $x/m$ .

Показатели	Номер колбы			
	1	2	3	4
1. Объем взятых кислот, мл	50	50	50	50
2. Приблизительная концентрация данных растворов, М.	0,025	0,05	0,1	0,2
3. Количество 0,1 М NaOH, затраченное на титрование исходных растворов кислот, мл				
4. Точная концентрация, М				
5. Концентрация раствора кислот $C_0$ , ммоль/мл				
6. Количество 0,1 М NaOH, затраченное на титрование растворов кислот после адсорбции, мл				
7. Точная концентрация этих растворов, М.				
8. Концентрация равновесных растворов кислот $C_1$ , ммоль/мл				
9. Количество ммолей $\text{CH}_3\text{COOH}$ , адсорбированное 5 г почвы, $x = (C_0 - C_1) \cdot 50$				
10. Количество $\text{CH}_3\text{COOH}$ , адсорбированное 1 г почвы ( $x/m$ , ммоль/г)				

Логарифмическую форму изотермы адсорбции строят, откладывая по оси абсцисс  $\lg C_1$ , а на оси ординат –  $\lg x/m$ . Найденные точки должны лежать на прямой линии. Константы  $K$  и  $1/n$ , входящие в уравнение Фрейндлиха, находят графически из логарифмической прямой адсорбции. Величина  $1/n$  будет представлять собой тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, соответствует значению величины  $\lg K$ . Масштаб по обеим осям должен быть выбран одинаковым.

## Лабораторная работа “Поверхностное натяжение и его определение”

Определение поверхностного натяжения производится различными методами: методом счета отрывающихся капель, по высоте капиллярного поднятия жидкости, по измерению давления, под которым выдавливаются пузырьки воздуха в жидкость (метод Ребиндера).

**Приборы и материалы:** сталагмометр со штативом, шесть стаканчиков на 50 мл, 1 М растворы этанола, пропанола, и бутанола, 0,25 М и 0,5 М раствор пропанола, 1 М раствор хлорида натрия, две стеклянные трубки длиной 1,5–2 м и диаметром 1–2 см, почва, сухой песок.

Измерение поверхностного натяжения по методу счета отрывающихся капель. Принцип метода основан на определении массы капли, вытекающей из капилляра, в момент ее отрыва. Отрыв капли происходит тогда, когда ее масса будет на ничтожно малую величину превышать силу поверхностного натяжения и практически можно считать, что в момент отрыва капли ее масса уравновешивается поверхностным натяжением. В этом случае задача опыта сведется к определению массы капли. Зная объем вытекающей жидкости  $V$ , число капель  $n$  жидкости в объеме  $V$ , плотность жидкости  $\rho$ , ускорение силы тяжести  $g$ , можно вычислить массу одной капли  $a$ :

$$a = (V \cdot \rho \cdot g) / n.$$

Поверхностное натяжение в момент отрыва капли в узкой части капилляра равно  $2\pi r\sigma$  ( $r$  – радиус капилляра,  $\sigma$  – поверхностное натяжение). Следовательно,  $(V \cdot \rho \cdot g) / n = 2\pi r\sigma$ . Точно такое же уравнение справедливо и для воды:

$$(V \cdot \rho_0 \cdot g) / n_0 = 2\pi r\sigma_0.$$

Разделив первое уравнение на второе, найдем поверхностное натяжение исследуемой жидкости:

$$\sigma = (\sigma_0 \cdot \rho \cdot n_0) / \rho_0 \cdot n.$$

Принимая плотность воды  $\rho_0 = 1$ , получим:

$$\sigma = (\sigma_0 \cdot \rho \cdot n_0) / n.$$

В случае разбавленных растворов их плотность можно приравнять к плотности воды ( $1 \text{ г/см}^3$ ), тогда

$$\sigma = (\sigma_0 \cdot n_0) / n.$$

Определение поверхностного натяжения вышеуказанным методом производят в приборе, называемом сталагмометром (рис. 1). Сталагмометр состоит из трубки, имеющей расширение, выше и ниже расширения имеются начальная и конечная метки. Внизу через капиллярное отверстие жидкость вытекает в виде капель.



Рис. 1. Сталагмометр Траубе

**Опыт 1. Определение поверхностного натяжения 1 М растворов спиртов.** Определение производится следующим образом. Сталагмометр промывают хромовой смесью, несколько раз ополаскивают дистиллированной водой и вертикально укрепляют в штативе. Через резиновую трубку («грушу»), надетую на верхний конец сталагмометра, засасывают из подставленного снизу стаканчика (или чашечки) дистиллированную воду (без пузырьков!) до верхней метки, опускают стаканчик с водой на стол и начинают счет капель от верхней метки. Заканчивают отсчет в момент отрыва капли у нижней метки. Опыт повторяют несколько раз и берут среднеарифметическое значение. Подобным образом определяют поверхностное натяжение 1 М растворов спиртов и 1 М раствора NaCl.

Поверхностное натяжение вычисляют по уравнению с учетом  $\sigma_0 = 72,75 \cdot 10^{-3}$  Н/м:

$$\sigma = (\sigma_0 \cdot n_0) / n.$$

Результаты опыта записывают в таблицу.

Вещество	Концентрация	$\rho$	Число капель				$\sigma$
			1	2	3	Среднее	

На основании результатов опыта сделать вывод о поверхностной активности этих веществ.

**Опыт 2. Влияние концентрации на поверхностное натяжение.** Определить поверхностное натяжение 0,25 М, 0,5 М, 1 М и концентрированного растворов пропанола. Данные занести в таблицу. Начертить график зависимости  $\sigma$  от концентрации и сделать соответствующий вывод.

**Опыт 3. Определение радиуса капилляров в почве по высоте поднятия жидкости.** Между почвенными частицами всегда образуется система капилляров. Средний радиус этих капилляров зависит от размера дисперсных частиц. Чем крупнее почвенные частицы, тем радиус капилляров будет больше. Кроме дисперсности на величину радиуса почвенных капилляров влияет плотность их упаковки. В более рыхлых почвах диаметр их будет больше, чем в уплотненных, слежавшихся почвах.

Исходя из высоты капиллярного поднятия и поверхностного натяжения поднимающейся по капиллярам жидкости, можно вычислить радиус капилляра:

$$r = 2\sigma / (h \cdot \rho \cdot g).$$

Для проведения опыта берут две стеклянные трубки длиной 1,5–2 м и диаметром 1–2 см и подвязывают их с одной стороны марлей. В одну из трубок насыпают суглинистую почву, в другую – песок. При заполнении в целях более плотной упаковки трубками постукивают о деревянную поверхность. Затем трубки закрепляют в штативе, погрузив нижние концы в стакан с водой. Следят за подъемом воды по капиллярам почвы. Когда подъем воды завершится, записывают высоту ее подъема (в сантиметрах).

Подставив полученное значение  $h$  и другие известные данные в уравнение, вычисляют радиус капилляров почвы. Полученные сведения записывают в таблицу. На основании данных таблицы делают выводы.

Название почвы	Высота поднятия воды $h$ , см	Радиус капилляров $r$ , см

### **Лабораторная работа** **“Вязкость и ее определение”**

Вязкостью, или внутренним трением, называется сопротивление, возникающее при движении одних слоев жидкости относительно других. При перемешивании жидкостей ощущается сопротивление движению палочки. При движении одного слоя жидкости соседние вовлекаются в это движение, но оказывают ему сопротивление. Величина этого сопротивления для различных жидкостей различна и зависит от их химической природы. Такие жидкости, как мед, сахарный сироп, многие золи, обладают высокой вязкостью, а вода, этиловый спирт и другие жидкости характеризуются малой вязкостью.

**Приборы и материалы:** вискозиметр, термостат, секундомер, 0,25-, 0,5- и 1%-ный растворы крахмала, 1%-ный раствор желатина, стакан на 500 мл, пипетка, термометр, лед или снег.

Вязкость жидкости зависит от температуры. При повышении температуры вязкость уменьшается, жидкость становится более подвижной, т. е. текучесть ее увеличивается. При повышении температуры на 1° вязкость уменьшается приблизительно на 2 %.

Вязкость растворов в значительной мере зависит от их концентрации, при повышении которой вязкость увеличивается, а при понижении уменьшается.

Количественно вязкость характеризуется коэффициентом вязкости. Под коэффициентом вязкости понимают силу, необходимую для перемещения слоя жидкости площадью 1 м<sup>2</sup> со скоростью 1 м/с по отношению к другому слою, расположенному на расстоянии 1 м от первого.

Вязкость измеряется в паскаль-секундах (Па·с). Так, вязкость воды, при температуре 293,16 К (20 °С) равна 1,005 · 10<sup>-3</sup> Па·с, а глицерина – 1499,0 · 10<sup>-3</sup> Па·с. На практике обычно определяют относительную вязкость, т. е. отношение вязкости исследуемой жидкости к вязкости воды.

Вискозиметр представляет собой U-образную трубку с расширениями. Вискозиметр промывают хромовой смесью, дистиллированной водой и высушивают. С помощью пипетки наливают дистиллированной воды в более широкую трубку вискозиметра столько, чтобы уровень ее находился в верхней части расширения. Вискозиметр погружают в химический стакан с водой, нагретой до желаемой температуры, и вертикально укрепляют в штативе. Через 10 мин с помощью резиновой трубки, надетой на тонкий конец трубки вискозиметра, засасывают воду выше верхней метки, причем уровень жидкости в правом колене должен оставаться в нижней части расширения. По секундомеру с точностью до 0,2 с определяют время истечения воды от верхней до нижней метки. Определение повторяют 3 раза и берут среднее значение. Затем таким же образом определяют время истечения исследуемой жидкости.

Недопустимо: 1) вспенивание жидкости; 2) наличие пузырьков воздуха в капилляре; 3) наличие капли жидкости в верхней метке.

Секундомером определяют время истечения равных объемов (от метки до метки) воды и исследуемой жидкости. На основании этих данных рассчитывают относительную вязкость по уравнению

$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{\rho \cdot \tau}{\rho_0 \cdot \tau_0} ,$$

где  $\eta$  – относительная вязкость исследуемой жидкости по воде;

$\eta_0$  – коэффициент вязкости воды, равный 1,005 · 10<sup>-3</sup> Па·с;

$\rho$  и  $\rho_0$  – плотность исследуемой жидкости и воды;

$\tau$  и  $\tau_0$  – время истечения исследуемой жидкости и воды.

Величины  $\tau$  и  $\tau_0$  определяют секундомером при постоянной температуре;  $\rho$  и  $\rho_0$  для данной температуры берут из таблиц. Определение вязкости имеет большое значение при изучении свойств растворов белков, углеводов, жиров, коллоидных растворов. От вязкости жидкостей зависит скорость диффузии веществ в жидких средах, а следовательно, и скорость химических реакций.

**Опыт 1. Влияние концентрации раствора на вязкость.** Определить относительную вязкость раствора крахмала, приготовленного смешиванием его с водой в количествах, указанных в таблице. Данные опыта записывают в таблицу и вычерчивают кривую зависимости вязкости от концентрации.

Вещество	Номер раствора			
	1	2	3	4
Крахмал, мл	20	15	5	2
Вода, мл	0	5	15	18
Время истечения, $\tau$				
Вязкость, $\eta$				

**Опыт 2. Влияние температуры на вязкость.** Измеряют вязкость 0,5%-ного золь желатина при температуре 0 °С, для чего вискозиметр погружают в смесь воды и льда (снега). Затем определяют вязкость при 20, 40 и 60 °С. Данные записывают и вычерчивают кривую зависимости вязкости от температуры.

## Лабораторная работа “Получение, строение и очистка коллоидных растворов”

**Реактивы и материалы:** мерный цилиндр на 100 мл, штатив с пробирками, насыщенный раствор серы в этаноле, 2%-ный раствор канифоли в этаноле, 2%-ный раствор хлорида железа, 5%-ный раствор силиката натрия, пипетка на 10 мл с делениями, целлофан, проточный диализатор, стеклянная трубочка длиной 5–10 см, веревочка и стеклянная палочка для подвязки целлофанового мешочка с диализуемым золем, насыщенный раствор  $K_4[Fe(CN)_6]$ , 0,1 н. раствор  $H_2C_2O_4$ .

**Опыт 1. Получение гидрозоль серы и канифоли.** Сера и канифоль растворяются в этаноле, образуя истинный раствор. В воде сера и канифоль практически нерастворимы, поэтому при добавлении воды к их спиртовому раствору (замена растворителя) молекулы конденсируются в более крупные агрегаты. Для получения золя серы в пробирку наливают 5 мл дистиллированной воды и по каплям при взбалтывании добавляют насыщенный спиртовой раствор серы. Образуется молочно-белый опалисцирующий золь.

Для получения золя канифоли берут 5–10 мл 2%-ного спиртового раствора канифоля и добавляют по каплям при энергичном взбалтывании к 100 мл дистиллированной воды. Образуется молочно-белый устойчивый золь. После опыта делаем соответствующий вывод.

**Опыт 2. Получение золя  $Fe(OH)_3$  путем гидролиза.** В стакан или колбу отмеривают 100 мл дистиллированной воды, ставят на сетку и нагревают до кипения. Затем в кипящую воду по каплям добавляют 5–10 мл 2%-ного раствора  $FeCl_3$ . Получают коллоидный раствор гидроксида железа (III) интенсивного красно-коричневого цвета. Поверхностные молекулы агрегата  $Fe(OH)_3$  вступают в реакцию с  $HCl$ . В результате образуются молекулы  $FeOCl$ , которые диссоциируют на  $FeO^+$  и  $Cl^-$ .

Ионы  $FeO^+$  будут адсорбироваться на поверхности ядра коллоидных частиц, выступая в роли потенциалоопределяющихся ионов. Схематически строение золя гидроксида железа (III) можно изобразить следующим образом:  $\{m[Fe(OH)_3] nFeO^+ (n-x) Cl^-\}^{x+} xCl^-$ .

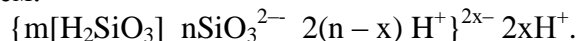
Полученный золь подвергают диализу.

**Опыт 3. Очистка золь методом проточного диализа.** Для диализа взять кусок целлофана, размочить его дистиллированной водой, поместить в стакан таким образом, чтобы можно было влить полученный в опыте 2 золь гидроксида железа, затем вставить стеклянную трубочку, завязать веревочкой вокруг нее целлофан. Подвесить этот мешочек с золем на стеклянной палочке в проточном диализаторе, включить приток и отток воды. Диализ проводить до полного удаления из золя хлорид-ионов (качественная реакция с нитратом серебра(I) в промывной воде). Пока идет диализ можно выполнять следующий опыт.

**Опыт 4. Получение золя кремниевой кислоты по реакции двойного обмена.** Отмеривают в стакан 10–15 мл 5%-ного раствора силиката натрия. К раствору силиката при тщательном перемешивании приливают 10%-ный раствор  $HCl$  до слабокислой среды (проба синей лакмусовой бумажкой).

При этом протекает следующая реакция  $Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl$ .

Труднорастворимая кремниевая кислота конденсируется в агрегаты. Часть молекул кремниевой кислоты, находящихся на поверхности агрегатов, диссоциирует с образованием мицеллы с двойным электрическим слоем:



**Опыт 5. Получение золя берлинской лазури методом диспергирования (метод пептизации).** В пробирку к 5 мл 2%-ного раствора  $FeCl_3$  прибавляют 1 мл насыщенного раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Осадок отфильтровывают и промывают дистиллированной водой, затем осадок на фильтре обрабатывают 3 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты (пептизатор). Наблюдают фильтрующийся золь берлинской лазури, окрашенный в синий цвет. Полученная мицелла имеет следующую формулу:  $\{m[Fe_4[Fe(CN)_6]_3] n[Fe(CN)_6]^{-4} 4(n-x) H^+\}^{4x-} 4xH^+$ .

## Лабораторная работа “Электрические свойства коллоидных систем”

**Приборы и материалы:** прибор для наблюдения электрофореза (U-образная трубка с электродами и штативом), выпрямитель переменного тока, очищенный золь гидроксида железа (III), глицерин в капельнице, 1%-ный раствор KCl, фуксин, метиленовый голубой, эозин, флуоресцеин и другие красители, полоски фильтровальной бумаги 2 × 25 см, деревянная планка, штатив, стаканчики на 50 мл, пипетки, кнопки.

**Опыт 1. Определение знака заряда коллоидных частиц методом электрофореза.** U-образную трубку до половины заполняют коллоидным раствором. В каждое отверстие трубки добавляют по пять капель глицерина и раствор перемешивают легким покачиванием. Закрепляют трубку в штативе и в оба колена на раствор из пипетки, прижав ее к стеклу, насаивают по десять капель 1%-ного раствора KCl. Затем в отверстия трубки осторожно опускают электроды, соединенные с источником постоянного тока. Электроды должны соприкасаться только с электролитом KCl. Напряжение постоянного тока должно быть в пределах 20–25 В. Через 5–6 мин наблюдают передвижение окрашенной жидкости к одному из полюсов. Зная заряд электрода, определяют знак заряда коллоидной частицы. Зарисовать прибор, описать сущность электрофореза и причину передвижения коллоидных частиц в электрическом поле.

**Опыт 2. Определение знака заряда коллоидных частиц методом капиллярного анализа.** Ряд веществ (целлюлоза, шелк, стекло, песок и др.) при погружении в воду заряжаются **отрицательно**. На этом явлении основан метод **капиллярного анализа**. При опускании конца полоски фильтровальной бумаги в воду она будет по капиллярам (вследствие сил поверхностного натяжения) подниматься вверх. Если в воде находятся отрицательно заряженные коллоидные частицы, то они не притягиваются капиллярами поверхности бумаги и будут двигаться вверх. Если частицы имеют положительный заряд, то они не будут подниматься, а осядут на поверхности бумаги. Это явление используют для определения знака заряда золя. Этот метод особенно удобен для определения заряда частиц красителей в их золях и в смесях. Так, при погружении кончика полоски фильтровальной бумаги в раствор, содержащий смесь метиленового голубого и флуоресцеина, по ней будет подниматься только желтый краситель – флуоресцеин.

На высоту и скорость капиллярного подъема влияет качество фильтровальной бумаги. Для целей капиллярного анализа лучше использовать толстую, рыхлую фильтровальную бумагу.

**Ход работы.** В стаканчики наливают растворы коллоидов и красителей – золь гидроксида железа и красителей: фуксина метиленового голубого, эозина, флуоресцеина и т. д., опускают в них одинаковые полоски фильтровальной бумаги, верхние концы которых закрепляют на планке. Полоски бумаги не должны касаться стенок стаканчиков. Через час измеряют высоту подъема различных красителей и делают вывод о знаке заряда частиц.

Определение знака заряда коллоидных частиц методом капиллярного анализа можно выполнять и другим способом. На лист фильтровальной бумаги наносят каплю исследуемого золя или раствора красителя. После впитывания капли обнаруживается, что положительно заряженные золи и основные красители дают окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно, а отрицательно заряженные золи и кислые красители – равномерно до краев окрашенное пятно. Объясняется это тем, что отрицательно заряженная по отношению к воде бумага адсорбирует положительные частицы и не адсорбирует отрицательные. В данном опыте необходимо определить знак заряда зольей гидроксида железа и различных красителей и разделить красители на основные и кислые.

Затем в пробирке смешивают два красителя (основной и кислый) по три капли, например, метиленового синего и флуоресцеина и одну каплю смеси наносят на фильтровальную бумагу. Получается пятно с различно окрашенными центром и краями. На основании данных опыта сделать вывод.

## Лабораторная работа “Коагуляция коллоидных растворов электролитами”

**Реактивы и материалы:** очищенный золь гидроксида железа (III), три колбочки или стаканчика на 50–100 мл, пипетка на 10 мл, три бюретки с растворами: 3 н. KCl, 0,01 н. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,001 н. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].

**Опыт 1. Коагуляция золя гидроксида железа электролитами.** В три стаканчика или колбочки отмеривают пипеткой по 10 мл золя гидроксида железа. Затем поочередно в каждый стаканчик (колбочку) приливают по каплям при встряхивании растворы электролитов из бюреток (3 н. KCl, 0,01 н. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,001 н. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]) до появления признаков коагуляции. Таким признаком в данном опыте является малейшее помутнение раствора. Полученные данные записывают в таблицу.

Электролиты и их концентрация	Количество электролита, пошедшего на коагуляцию, мл	Порог коагуляции C <sub>к</sub> , ммоль/л	Количество электролита в пересчете на 0,001 н. концентрацию, мл	Логарифмы числа миллилитров
3 н. KCl				
0,01 н. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
0,001 н. K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]				

Величину порога коагуляции рассчитывают по уравнению:

$$C_k = \frac{N_{эл} \cdot V_{эл} \cdot 1000}{V_{золя} \cdot V_{эл}}$$

где C<sub>к</sub> – порог коагуляции, ммоль/л;

N<sub>эл</sub> – нормальная концентрация электролита;

V<sub>эл</sub> – объем электролита, пошедшего на коагуляцию, мл;

V<sub>золя</sub> – объем взятого для коагуляции золя, мл.

Путем деления более высокого порога коагуляции на более низкий определить, во сколько раз коагулирующая способность трехзарядного иона выше однозарядного. Подсчитать отношения порогов коагуляции для трех-, двух- и однозарядных ионов.

По результатам опыта построить график, откладывая на оси абсцисс логарифм числа миллилитров 0,001 н. раствора, а на оси ординат – величины, обратные абсолютному значению зарядности (валентности), вызывающих коагуляцию ионов. После произведенных расчетов сделать соответствующие выводы.

**Опыт 2. Взаимная коагуляция зольей.** Взять очищенный золь Fe(OH)<sub>3</sub> с положительным зарядом, полученный ранее, и золь берлинской лазури с отрицательно заряженными частицами, полученный при добавлении к 50 мл 0,01%-ного раствора K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 60–62 капель 2%-ного раствора FeCl<sub>3</sub> при непрерывном помешивании.

В пять пробирок налить золь Fe(OH)<sub>3</sub>: в первую – 10 мл, во вторую – 8 мл, в третью – 6 мл, в четвертую – 4 мл и в пятую – 2 мл. Во все пробирки, кроме первой, добавить по 10 мл золя берлинской лазури. Через 30 мин отметить коагуляцию и окраску зольей.

Определить знак заряда частиц в смеси зольей, где не наступила коагуляция. Рассчитать процентное соотношение зольей, при котором они смешиваются без нарушения устойчивости и при полной взаимной коагуляции.



**ТЕСТЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНТРОЛЯ ОСТАТОЧНЫХ ЗНАНИЙ  
ПО ДИСЦИПЛИНЕ “ХИМИЯ”**

**РАЗДЕЛЫ “НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ” И “АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ”**

- 1) Порядковый номер азота: А) 7; Б) 5; В) 4; Г) 3.
- 2) Химическим символом S обозначается элемент:  
А) сера; Б) кислород; В) фтор; Г) углерод.
- 3) Из перечисленных элементов неметаллом является:  
А) железо; Б) медь; В) алюминий; Г) кислород.
- 4) Простым веществом является:  
А) С; Б)  $\text{CO}_2$ ; В)  $\text{H}_2\text{O}$ ; Г)  $\text{NaCl}$
- 5) Сложным веществом является:  
А) С; Б)  $\text{O}_2$ ; В)  $\text{H}_2$ ; Г)  $\text{NaCl}$
- 6) Что из перечисленного **НЕ** относится к газам:  
А) песок; Б) кислород; В) озон; Г) азот?
- 7) В каком ряду указаны формулы кислот:  
А)  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ; Б)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  
В)  $\text{CaHPO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ; Г)  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 8) Молярная масса азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  равна(г/моль):  
А) 63; Б) 18; В) 126 Г) 36.
- 9) Что из перечисленного **НЕ** является химическим процессом:  
А) фотосинтез; Б) гидролиз; В) электролиз; Г) таяние льда?
- 10) Формулы только оксидов указаны в ряду:  
А)  $\text{SO}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CuO}$ ; Б)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ;  
В)  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{O}_2$ ; Г)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$
- 11) Что из перечисленного **НЕ** является солью:  
А)  $\text{NaCl}$ ; Б)  $\text{KBr}$ ; В)  $\text{CaCO}_3$ ; Г)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
- 12) Соли серной кислоты называются:  
А) сульфаты; Б) карбонаты; В) нитраты; Г) силикаты.
- 13) Химическая формула азотной кислоты:  
А)  $\text{HCl}$ ; Б)  $\text{HNO}_3$ ; В)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Г)  $\text{HF}$ .
- 14) Химическая формула гидроксида натрия:  
А)  $\text{HCl}$ ; Б)  $\text{NaOH}$ ; В)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; Г)  $\text{HF}$ .
- 15) Химическая формула магний гидрофосфата:  
А)  $\text{MgO}$  Б)  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  В)  $\text{MgHPO}_4$  Г)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- 16) Химическое соединение  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  называется:  
А) барий нитрат; Б) барий нитрит; В) барий оксид; Г) барий гидроксид
- 17) Соли угольной кислоты называются:  
А) сульфаты; Б) карбонаты; В) нитраты; Г) силикаты.
- 18) Число электронов в атоме серебра –108 А) 47; Б) 94; В) 50; Г) 216.
- 19) Масса 44,8 л  $\text{O}_2$ . равна(г): А) 64; Б) 32; В) 16; Г) 48.
- 20) Массовая доля кальция в соединении  $\text{CaCO}_3$  равна(%):  
А) 40; Б) 12; В) 48; Г) 60.
- 21) Относительная плотность газа по водороду равна 16.  
Определите относительную молекулярную массу газа:  
А) 2; Б) 4; В) 32; Г) 20.
- 22) С каким веществом взаимодействует раствор гидроксида калия:  
А)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; Б)  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ; В)  $\text{ZnSO}_4$ ; Г)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ?
- 23) Какой из указанных оксидов реагирует с водой:  
А)  $\text{NO}$ ; Б)  $\text{CaO}$ ; В)  $\text{SiO}_2$ ; Г)  $\text{CO}$ ?
- 24) Какое из веществ нерастворимо в воде:

А)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; Б)  $\text{NaCl}$ ; В)  $\text{BaSO}_4$ ; Г)  $\text{CuSO}_4$ ?

25) Количество моль, которое содержится в 17 г  $\text{H}_2\text{S}$  равно ( $n=m/M$ ):

А) 0,5; Б) 1,0; В) 0,25; Г) 0,1.

26) Какой газ окрасит влажную лакмусовую бумажку в синий цвет:

А)  $\text{NO}_2$ ; Б)  $\text{NH}_3$ ; В)  $\text{NO}$ ; Г)  $\text{CO}$ ?

27) Как называется вода, входящая в состав кристаллогидратов:

А) дистиллированная; Б) гидроксидная;

В) кристаллизационная; Г) адсорбционная?

28) Закон эквивалентов:

А) Масса веществ до реакции равна массе веществ после реакции;

Б) Вещества реагируют и образуются в количествах, пропорциональных их эквивалентам;

В) При повышении температуры на  $10^\circ\text{C}$  скорость реакции увеличивается в 2-4 раза.

Г) В равных объемах при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул

29) Молярная масса эквивалента вещества  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  равна (г/моль):

А) 74; Б) 37; В) 148; Г) 30.

30) Молярная масса эквивалента вещества  $\text{HNO}_3$  равна (г/моль):

А) 63; Б) 126; В) 21; Г) 30.

31) Сколько электронов находится на р- подуровне:

А) 2; Б) 6; В) 10; Г) 14?

32) Электронная формула стационарного состояния атома кислорода:

А)  $1s^2 2s^2 2p^4$ ; Б)  $1s^2 2s^2 2p^6$ ; В)  $1s^2 2s^2$ ; Г)  $1s^2 2s^2 2p^3$ .

33) Какой из указанных элементов имеет наибольшую электроотрицательность: А) О; Б) N; В) С; Г) S?

34) Электроотрицательность – это способность элемента смещать электронную плотность других атомов. Как изменяется этот показатель в ряду Al, Si, P, S, Cl?:

А) увеличивается; Б) уменьшается;

В) сначала уменьшается, потом увеличивается; Г) не изменяется.

35) В какой группе Периодической системы находятся галогены (F, Cl, Br, I, At): А) V; Б) VII;

В) VI; Г) IV?

36) В какой группе Периодической системы находятся халькогены (O, S, Se, Te, Po): А) V; Б)

VII; В) VI; Г) IV?

37) Ионной связью образована частица: А)  $\text{O}_2$ ; Б)  $\text{N}_2$ ; В)  $\text{NaCl}$ ; Г) С

38) Ковалентной полярной связью образована молекула:

А)  $\text{O}_2$ ; Б)  $\text{HCl}$ ; В)  $\text{N}_2$ ; Г)  $\text{H}_2$

39) Ковалентной неполярной связью образована молекула:

А)  $\text{H}_2$ ; Б)  $\text{H}_2\text{O}$ ; В)  $\text{HCl}$ ; Г)  $\text{NH}_3$

40) Уравнение первичной диссоциации комплексного соединения  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ :

А)  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \rightarrow \text{K}^+ + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ;

Б)  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \rightarrow \text{K}^+ + \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$ ;

В)  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \rightarrow \text{K}^+ + \text{Ag}^+ + (\text{CN})_2$ ;

Г)  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \rightarrow \text{Ag}^+ + [\text{K}(\text{CN})_2]^-$

41) Комплексообразователем в комплексном соединении  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  является: А)  $\text{K}^+$ ; Б)  $\text{Ag}^+$ ;

В)  $\text{CN}^-$ ; Г)  $[\text{Ag}^+(\text{CN})_2]^-$

42) В комплексном ионе  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  степень окисления комплексообразователя равна: А) +2; Б) -1; В) 0; Г) -2.

43) Лигандом в комплексном соединении  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  является:

А)  $\text{K}^+$ ; Б)  $\text{Ag}^+$ ; В)  $\text{CN}^-$ ; Г)  $[\text{Ag}^+(\text{CN})_2]^-$

44) В комплексном ионе  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  координационное число комплексообразователя равно: А) 4;

Б) 1; В) 0; Г) 2.

45) В каком из комплексов заряд комплексообразователя равен +3:

А)  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ; Б)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ;

В)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ; Г)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ?

46) В каком из комплексов координационное число равно 6:

А)  $K_2[Zn(OH)_4]$ ; Б)  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ; В)  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ; Г)  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ?

47) Экзотермические реакции идут с выделением теплоты. Укажите экзотермический процесс:

А)  $2(H_2) + (O_2) \leftrightarrow 2(H_2O)$ ,  $\Delta H < 0$

Б)  $(N_2) + (O_2) \leftrightarrow 2(NO)$ ,  $\Delta H > 0$

В)  $(Cl_2) + (CO) \leftrightarrow (COCl_2)$ ,  $\Delta H > 0$

Г)  $(H_2) + (Cl_2) \leftrightarrow 2(HCl)$ ,  $\Delta H > 0$

48) Эндотермические реакции идут с поглощением теплоты. Укажите эндотермический процесс:

А)  $(N_2) + 3(H_2) \leftrightarrow 2(NH_3)$ ,  $\Delta H < 0$

Б)  $2(CO) + (O_2) \leftrightarrow 2(CO_2)$ ,  $\Delta H < 0$

В)  $2(SO_2) + (O_2) \leftrightarrow 2(SO_3)$ ,  $\Delta H < 0$

Г)  $(N_2) + (O_2) \leftrightarrow 2(NO)$ ,  $\Delta H > 0$

49) В гомогенных реакциях реагирующие вещества находятся в одинаковых фазовых состояниях. Укажите гомогенный процесс:

А)  $PbO_2(к) + H_2(г) \rightarrow PbO(к) + H_2O(г)$ ;

Б)  $CaO(т) + CO_2(г) \rightarrow CaCO_3(т)$ ;

В)  $2N_2(г) + 4H_2O(ж) + O_2(г) \rightarrow 2NH_4NO_3(к)$ ;

Г)  $CH_4(г) + CO_2(г) \leftrightarrow 2CO(г) + 2H_2(г)$

50) В гетерогенных реакциях реагирующие вещества находятся в разных фазовых состояниях. Укажите гетерогенный процесс:

А)  $PbO_2(к) + H_2(г) \rightarrow PbO(к) + H_2O(г)$ ;

Б)  $C_2H_4(г) + 3O_2(г) = 2CO_2(г) + 2H_2O(г)$ ;

В)  $2CO(г) + O_2(г) = 2CO_2(г)$ ;

Г)  $CH_4(г) + CO_2(г) \leftrightarrow 2CO(г) + 2H_2(г)$

51) Правило Вант-Гоффа:

А) Масса веществ до реакции равна массе веществ после реакции;

Б) Вещества реагируют и образуются в количествах, пропорциональных их эквивалентам;

В) При повышении температуры на  $10\text{ }^\circ\text{C}$  скорость реакции увеличивается в 2-4 раза.

Г) В равных объемах при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул

52) Как изменится скорость реакции  $2(H_2) + (O_2) \rightarrow 2(H_2O)$ , если давление в системе увеличить в 3 раза?

А) увеличится в 3 раза; Б) увеличится в 9 раз;

В) увеличится в 27 раз; Г) увеличится в 2 раза.

53) Для некоторой реакции  $\gamma=3$ . На сколько градусов надо повысить температуру, чтобы увеличить скорость реакции в 81 раз?

А)  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ; Б)  $10\text{ }^\circ\text{C}$ ; В)  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ; Г)  $30\text{ }^\circ\text{C}$

54) Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные вещества (в виде осадка или газа), называются *необратимыми*. Укажите необратимый процесс.

А)  $BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$ ; Б)  $3Fe + 4H_2O \leftrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$ ;

В)  $CH_4 + I_2 \leftrightarrow CH_3I + HI$ ; Г)  $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$

55) *Обратимые реакции* не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия. Укажите обратимый процесс.

А)  $PCl_3 + Cl_2 \leftrightarrow PCl_5$ ; Б)  $SiO_2 + 2KOH \rightarrow K_2SiO_3 + H_2O$ ;

В)  $Be + ZnSO_4 \rightarrow Zn + BeSO_4$ ; Г)  $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$

56) Определить смещение равновесия в реакции  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ ,  $\Delta H < 0$  при увеличении концентрации  $H_2$ .

А) сместится влево; Б) сместится вправо;

В) не изменится; Г) нет правильного ответа.

57) Как можно охарактеризовать растворимость вещества?

- А) растворимость определяется массой или объемом вещества, способного растворяться в определенном объеме или массе растворителя, образуя насыщенный раствор;
- Б) растворимость - это способность вещества подчиняться закону постоянства состава;
- В) растворимость - это однородность состава;
- Г) растворимость - это способность проявлять гетерогенные свойства.
- 58)** Укажите газ, обладающий **НАИМЕНЬШЕЙ** растворимостью в воде: А) аммиак; Б) азот; В) фтороводород; Г) хлороводород.
- 59)** Массовая доля вещества ( $\omega$ ) рассчитывается по формуле:
- А)  $\omega(x) = m(x) / m(p-ра)$ ; Б)  $\varphi(x) = V(x) / V(p-ра)$ ;
- В)  $C(x) = n(x) / V(p-ра)$ ; Г)  $b(x) = n(x) / m(p-ля)$ .
- 60)** Молярная концентрация вещества ( $C$ ) рассчитывается по формуле: А)  $\omega(x) = m(x) / m(p-ра)$ ;
- Б)  $\varphi(x) = V(x) / V(p-ра)$ ; В)  $C(x) = n(x) / V(p-ра)$ ; Г)  $b(x) = n(x) / m(p-ля)$ .
- 61)** Молярная концентрация вещества ( $b$ ) рассчитывается по формуле: А)  $\omega(x) = m(x) / m(p-ра)$ ;
- Б)  $\varphi(x) = V(x) / V(p-ра)$ ; В)  $C(x) = n(x) / V(p-ра)$ ; Г)  $b(x) = n(x) / m(p-ля)$ .
- 62)** Определите массовую долю (%) растворенного вещества в растворе, образующемся при добавлении 800 мл воды к 200 г соли.
- А) 8; Б) 16; В) 20; Г) 30.
- 63)** Неэлектролитом является:
- А) сера; Б) хлорид натрия; В) серная кислота; Г) гидроксид калия.
- 64)** К электролитам относятся вещества, указанные в ряду:
- А) сера; углерод, бензол;
- Б) хлорид натрия; серная кислота, гидроксид калия
- В) резина, пластмассы, глюкоза;
- Г) водород, азот, метан.
- 65)** Какой из приведенных гидроксидов растворим в воде:
- А)  $Cu(OH)_2$ ; Б)  $Mg(OH)_2$ ; В)  $Ba(OH)_2$ ; Г)  $Be(OH)_2$ ?
- 66)** Какая соль нерастворима в воде:
- А)  $Ca(NO_3)_2$ ; Б)  $BaCl_2$ ; В)  $BaSO_4$ ; Г)  $Na_2SO_4$ ?
- 67)** Укажите сильный электролит:
- А)  $H_2SiO_3$ ; Б)  $H_3PO_4$ ; В)  $HCl$ ; Г)  $CH_3COOH$ .
- 68)** Какая из предложенных частиц не распадается на ионы?
- А)  $Ca(NO_3)_2$ ; Б)  $BaCl_2$ ; В)  $BaCO_3$ ; Г)  $Na_2SO_4$ .
- 69)** Водный раствор какой кислоты **НЕ** является сильным электролитом? А)  $HCl$ ; Б)  $HBr$ ; В)  $HI$ ; Г)  $HF$
- 70)** Диссоциация азотной кислоты описывается ионным уравнением:
- А)  $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$ ; Б)  $HNO_3 \rightarrow HNO_2 + O$ ;
- В)  $HNO_3 \rightarrow HN + 3O$ ; Г)  $HNO_3 \rightarrow HN + 2O$ .
- 71)** Для обменной реакции  $AgNO_3 + KI \rightarrow AgI \downarrow + KNO_3$  сокращенное ионное уравнение:
- А)  $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI \downarrow$ ; Б)  $AgNO_3 + KI \rightarrow AgI \downarrow + K^+ + NO_3^-$ ;
- В)  $AgNO_3 + K^+ + I^- \rightarrow AgI \downarrow + KNO_3$ ; Г)  $NO_3^- + K^+ \rightarrow KNO_3$
- 72)** Водородный показатель pH рассчитывается по формуле:
- А)  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$ ; Б)  $pH = - \lg [H^+]$ ; В)  $pH + pOH = 14$ ; Г)  $pOH = - \lg [OH^-]$ .
- 73)** Окраска лакмуса в кислой среде:
- А) красная; Б) желтая; В) бесцветная; Г) синяя.
- 74)** Окраска метилоранжа в кислой среде:
- А) розовая; Б) желтая; В) бесцветная; Г) синяя.
- 75)** Окраска лакмуса в щелочной среде:
- А) красная; Б) желтая; В) бесцветная; Г) синяя.
- 76)** Окраска фенолфталеина в щелочной среде:
- А) малиновая; Б) желтая; В) бесцветная; Г) синяя.
- 77)** Все соли какого из рядов подвергаются гидролизу по аниону?

А)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;

Б)  $\text{KF}$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ;

В)  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ;

Г)  $\text{Cs}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{LiClO}$ .

**78)** Все соли какого из рядов подвергаются гидролизу по катиону?

А)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;

Б)  $\text{KF}$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ;

В)  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ;

Г)  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

**79)** Какая соль подвергается необратимому гидролизу?

А)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; Б)  $\text{KF}$ ; В)  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ; Г)  $\text{AgNO}_3$ .

**80)** При гидролизе какой соли в водном растворе  $\text{pH} < 7$ :

А)  $\text{BaF}_2$ ; Б)  $\text{FeCl}_3$ ; В)  $\text{Na}_2\text{S}$ ; Г)  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ?

**81)** При гидролизе какой соли в водном растворе  $\text{pH} > 7$ :

А)  $\text{BaF}_2$ ; Б)  $\text{FeCl}_3$ ; В)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; Г)  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ?

**82)** В растворе какой соли метилоранж приобретает розовую окраску:

А)  $\text{AgNO}_3$ ; Б)  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ; В)  $\text{K}_2\text{S}$ ; Г)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ?

**83)** В растворе какой соли лакмус приобретает синюю окраску:

А)  $\text{AgNO}_3$ ; Б)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; В)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; Г)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ?

**84)** Какова реакция водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

А) слабокислая; Б) кислая; В) нейтральная; Г) сильнощелочная?

**85)** Ионное уравнение гидролиза соли хлорида аммония соответствует записи:

А)  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ ;

Б)  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ ;

В)  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH}$ ;

Г)  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ .

**86)** К окислительно-восстановительным относится реакция:

А)  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ;

Б)  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ ;

В)  $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ ;

Г)  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ .

**87)** Степень окисления марганца в  $\text{KMnO}_4$  равна:

А) +2; Б) +4; В) +7; Г) +6.

**88)** Степень окисления марганца +2 в соединении:

А)  $\text{KMnO}_4$ ; Б)  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ; В)  $\text{MnCl}_2$ ; Г)  $\text{MnO}_2$ .

**89)** Какое вещество - продукт восстановления разбавленной серной кислоты - образуется в реакции  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.):

А)  $\text{H}_2\text{S}$ ; Б)  $\text{S}$ ; В)  $\text{SO}_2$ ; Г)  $\text{H}_2$ ?

**90)** Укажите ион, который может выполнять только окислительную функцию: А)  $\text{CrO}_2^-$ ; Б)  $\text{ClO}_4^-$ ; В)  $\text{NO}_2^-$ ; Г)  $\text{H}^-$ .

**91)** Укажите ион, который может выполнять только восстановительную функцию: А)  $\text{CrO}_2^-$ ; Б)  $\text{ClO}_4^-$ ; В)  $\text{NO}_2^-$ ; Г)  $\text{H}^-$ .

**92)** В каком случае происходит процесс окисления:

А)  $2\text{O}^{2-} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2$ ; Б)  $\text{Cl}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ ;

В)  $\text{N}^{+5} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{N}^{+2}$ ; Г)  $\text{P}^{+5} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{P}$ ?

**93)** В каком случае происходит процесс восстановления:

А)  $2\text{O}^{2-} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2$ ; Б)  $\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^+$ ;

В)  $\text{N}^{+5} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{N}^{+2}$ ; Г)  $\text{P} - 5\text{e}^- \rightarrow \text{P}^{+5}$ ?

**94)** Чтобы осуществить переход  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaOHCl}$ , необходимо в раствор добавить: А)  $\text{HCl}$ ; Б)  $\text{CaCl}_2$ ; В)  $\text{H}_2\text{O}$ ; Г)  $\text{NaOH}$ ?

**95)** Чтобы осуществить переход  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ , необходимо в раствор добавить: А)  $\text{HCl}$ ; Б)  $\text{CaCl}_2$ ; В)  $\text{H}_2\text{O}$ ; Г)  $\text{KOH}$ ?

**96)** К s-элементам относятся:

А) Na, Ca, K; Б) Al, S, P; В) Fe, Zn, Cu; Г) U, Ac, Am.

**97)** К p-элементам относятся:

А) Na, Ca, K; Б) Al, S, P; В) Fe, Zn, Cu; Г) U, Ac, Am.

**98)** К f-элементам относятся:

А) Na, Ca, K; Б) Al, S, P; В) Fe, Zn, Cu; Г) U, Ac, Am.

**99)** Какая реакция называется аналитической?

А) химическая реакция, сопровождающаяся определенным внешним эффектом (выпадением или растворением осадка, выделением газа, изменением окраски раствора);

Б) реакция окисления;

В) реакция горения;

Г) реакция гидролиза.

**100)** Какая реакция называется специфической реакцией?:

А) аналитическая реакция, свойственная только данному иону, который можно открыть непосредственно в пробе исследуемой смеси, независимо от присутствия в ней других ионов;

Б) аналитическая реакция с образованием осадка;

В) аналитическая реакция с выделением газа;

Г) любая аналитическая реакция.

**101)** Какие реактивы называют групповыми реагентами?:

А) реактивы, позволяющие в определенных условиях разделять ионы на аналитические группы.

В основе использования групповых реагентов лежит избирательность их действия;

Б) вещества хорошо растворимые в воде;

В) окрашенные реактивы;

Г) индикаторная бумага.

**102)** Качественная реакция на ион аммония:

А)  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ . запах аммиака;

Б) образование осадка;

В) реакция нейтрализации;

Г) окислительно-восстановительная реакция.

**103)** Оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  реагирует со всеми веществами в ряду:

А) NaOH, BaO,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Б)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ;

В)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , Cu; Г)  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

**104)**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  реагирует со всеми веществами в ряду:

А) NaOH, CaO,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; Б)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ;

В)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , Cu; Г)  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

**105)** NaOH реагирует со всеми веществами в ряду:

А) NaOH, BaO,  $\text{H}_2\text{O}$ ; Б)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ;

В)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , Cu; Г)  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

**106)** Укажите число веществ, с которыми реагирует BaO:  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl, NaOH,  $\text{SO}_2$ :

А) 1; Б) 3; В) 4; Г) 2.

**107)** Укажите число веществ, с которыми реагирует ZnO:  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl, NaOH,  $\text{O}_2$ :

А) 1; Б) 3; В) 4; Г) 2.

**108)** Укажите число веществ, с которыми реагирует  $\text{HNO}_3$ :  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl, NaOH, MgO, Cu: А) 1; Б) 3; В) 4; Г) 2

**109)** В чем заключается сущность гравиметрического (весового) анализа?

А) Гравиметрический анализ основан на определении массы вещества.

Б) В основу положены образование окрашенных растворов.

В) Гравиметрический анализ основан на измерении объема вещества.

Г) Гравиметрический анализ основан на реакции нейтрализации.

**110)** Основная расчетная формула титриметрического анализа:

А) Расчет основан на законе эквивалентов:  $C_{\text{ЭКВ1}} \cdot V_1 = C_{\text{ЭКВ2}} \cdot V_2$  ;

Б)  $C(x) = n(x)/V(p-pa)$ . В)  $n = m/M$

Г)  $C(1/z(x)) = n(1/z(x))/V(p-pa)$ .

**111)** На титрование 15 мл раствора гидроксида бария  $Ba(OH)_2$  израсходовали 18,54 мл 0,1158 моль/л. раствора азотной кислоты. Чему равна молярная концентрация эквивалента раствора щелочи?

А)  $C_{экв}(1/2Ba(OH)_2) = 0,1431$  моль/л

Б)  $C_{экв}(1/2Ba(OH)_2) = 18,54$  моль/л

В)  $C_{экв}(1/2Ba(OH)_2) = 0,1158$  моль/л

Г)  $C_{экв}(1/2Ba(OH)_2) = 0,2825$  моль/л

**112)** Метод нейтрализации применяется для определения кислот и оснований и основа на реакции:

А) нейтрализации  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ ; Б) осаждения;

В) комплексообразования; Г) окисления- восстановления.

**113)** Комплексонометрия объединяет группа методов основанных на использовании реакций:

А) нейтрализации  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ ; Б) осаждения;

В) комплексообразования; Г) окисления- восстановления.

**114)** В перманганатометрии титрантом служит раствор  $KMnO_4$ ; в паре с ним обычно используются растворы сульфата железа (II)  $FeSO_4$  или щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$ . Основная реакция данного метода:

А)  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ ;

Б)  $ClO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 3I_2 + 3H_2O$ ;

В)  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ ;

Г)  $NO_2^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$

**115)** Точную концентрацию титрованных растворов кислот и щелочей устанавливают по одному из первичных стандартных (установочных) веществ. Для стандартизации раствора кислоты используется:

А) декагидрат тетрабората натрия  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (бура).

Б)  $NaOH$ ; В)  $KOH$ ; Г)  $Ba(OH)_2$

## РАЗДЕЛЫ “ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ”, “ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ”, “КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ”

**1.** Какую функциональную группу содержат амины:

А)  $-COOH$ , Б)  $-OH$ , В)  $-NO_2$ , Г)  $-NH_2$ ,

**2.** Формула хлоруксусной кислоты – это

А)  $HNO_3$ , Б)  $HCOOH$ , В)  $CH_3COOH$ , Г)  $CH_2ClCOOH$

**3.** Укажите правильное название соединения

$HC \equiv C - CH_2 - \underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH} - CH_2 - CH_3$

А) 4-метил-октин-6, Б) 4-метил-гексин-1,

В) 4-этил-гексин-6, Г) 4-этил-гексен-2

**4.** Глицин – это: А) углеводород, Б) спирт, В) аминокислота, Г) углевод

**5.** Глюкоза – это:

А) углеводород, Б) спирт, В) аминокислота, Г) углевод

**6.** Какую функциональную группу содержат альдегиды:

А)  $-COH$ , Б)  $-OH$ , В)  $-NO_2$ , Г)  $-NH_2$

**7.** Закончить уравнение реакции и назвать продукт реакции:

$H_2C=CH-CH_2-CH_3 + H_2 \rightarrow$

А)  $\rightarrow H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$  бутан, Б)  $\rightarrow H_2C=CH-CH_3$  пропен

В)  $\rightarrow H_2C=CH_2$  этен, Г)  $\rightarrow H_3C-CH_2-CH_3$  пропан

**8.** Метан можно получить по реакции:

А)  $H_3C-COONa + NaOH \rightarrow$ ; Б)  $C_6H_5-NO_2 + 3H_2 \rightarrow$

В)  $C_2H_4 + H_2O \rightarrow$ ; Г)  $H_2C=CH-CH_2-CH_3 + H_2 \rightarrow$

**9.** Гомологический ряд алканолов имеет общую формулу:

А)  $C_nH_{2n+1}OH$ ; Б)  $C_nH_{2n-2}$ ; В)  $C_nH_{2n}$ ; Г)  $C_nH_{2n-6}$

**10.** Формула пальмитиновой кислоты – это

А)  $HNO_3$ ; Б)  $HCOOH$ ; В)  $C_{15}H_{31}COOH$ ; Г)  $CH_2ClCOOH$

**11.** Гомологический ряд алканов имеет общую формулу:

А)  $C_nH_{2n+2}$ ; Б)  $C_nH_{2n-2}$ ; В)  $C_nH_{2n}$ ; Г)  $C_nH_{2n-6}$

**12.** Какую функциональную группу содержат спирты:

А)  $-COOH$ ; Б)  $-OH$ ; В)  $-NO_2$ ; Г)  $-NH_2$

**13.** Формула метановой кислоты – это

А)  $HNO_3$ ; Б)  $HCOOH$ ; В)  $CH_3COOH$ ; Г)  $CH_2ClCOOH$

**14.** Пропан – это:

А) углеводород; Б) спирт; В) аминокислота; Г) углевод

**15.** Какую функциональную группу содержат нитросоединения:

А)  $-COOH$ ; Б)  $-OH$ ; В)  $-NO_2$ ; Г)  $-NH_2$

**16.** Формула этанола – это

А)  $C_2H_5OH$ ; Б)  $HCOOH$ ; В)  $CH_3COOH$ ; Г)  $CH_2ClCOOH$

**17.** Формула фенола – это

А)  $C_6H_5OH$ ; Б)  $HCOOH$ ; В)  $CH_3COOH$ ; Г)  $CH_2ClCOOH$

**18.** Для исключения или замедления нежелательных химических процессов типа старения резины добавляют

А) ингибитор; Б) инициатор; В) катализатор;

Г) Никакими микродобавками замедлить самопроизвольно протекающие процессы нельзя

**19.** Для пересчёта процентной концентрации раствора в молярную (моль/л) необходимо знать

А) только молярную массу вещества

Б) молярную массу и фактор эквивалентности

В) молярную массу вещества и плотность раствора

Г) молярные массы вещества и растворителя

**20.** Если в 1 кг воды растворить 1 моль сахара, то ожидаемая температура начала замерзания раствора составит

А)  $-1,86^\circ C$ ; Б)  $+1,86^\circ C$ ; В)  $-5,58^\circ C$ ; Г)  $+3,72^\circ C$

**21.** Изотонический коэффициент показывает

А) во сколько раз частиц в растворе становится больше за счёт диссоциации

Б) во сколько раз нормальность больше молярности

В) во сколько раз кажущая степень диссоциации превышает 100%

Г) ничего из перечисленного

**22.** Для разбавленных растворов неэлектролитов изотонический коэффициент обычно очень близок

А) 1; Б) 2; В)  $\frac{1}{2}$ ; Г) обычно не меньше 10

**23.** Разбавленные водные растворы замерзают

А) ниже 0 К; Б) ниже  $0^\circ C$ ; В) выше  $0^\circ C$ ; Г) Выше  $100^\circ C$

**24.** Изотоническими растворами называются растворы

А) веществ с очень высокими изотоническими коэффициентами

Б) веществ с очень низкими изотоническими коэффициентами

В) с одинаковыми изотоническими коэффициентами

Г) с одинаковыми осмотическими давлениями

**25.** Гипертоническим по отношению к другому раствору или внутренностям биологических объектов (обычно клеток) называется раствор с осмотическим давлением

А) большим; Б) меньшим; В) одинаковым; Г) равным нулю

**26.** Раствор, осмотическое давление которого меньше, чем осмотическое давление внутриклеточной жидкости, называется по отношению к данным клеткам

А) гипотоническим; Б) изотоническим; В) гипертоническим; Г) буферным



27. Ионное произведение воды при комнатной температуре равно  
 А) 7; Б) 14; В)  $10^{-7}$ ; Г)  $10^{-14}$
28. рН 0,01М раствора HCl равен А) 1; Б) 2; В) 0,01; Г) 12
29. рН 0,01М раствора NaOH равен А) 1; Б) 2; В) 0,01; Г) 12
30. Чтобы составить ацетатный буферный раствор, необходимо смешать растворы  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и  
 А)  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ; Б)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; В) NaOH; Г. NaCl
31. Чтобы составить аммиачный буферный раствор, необходимо смешать водные растворы гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  
 А)  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; Б) NaOH; В)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; Г) NaCl
32. Термин "эквивалентная электропроводность" применяется только для  
 А) металлов; Б) изоляторов; В) растворов;  
 Г) веществ, находящихся в растворе
33. Катодом называется  
 А) положительный электрод; Б) отрицательный электрод;  
 В) тот электрод, от которого двигаются катионы;  
 Г) тот электрод, к которому двигаются катионы
34. Типичные коллоидные растворы имеют размер частиц порядка  
 А)  $10^{-12} - 10^{-10}$  м; Б)  $10^{-9} - 10^{-7}$  м; В)  $10^{-6} - 10^{-4}$  м; Г)  $10^{-3} - 10^{-1}$  м
35. Коагулирующим ионом является тот ион, который заряжен  
 А) положительно; Б) отрицательно;  
 В) одноименно с коагулируемым коллоидом;  
 Г) противоположно по отношению к коагулируемому коллоиду
36. Экзотермические реакции идут с выделением теплоты. Укажите экзотермический процесс:  
 А)  $2(\text{H}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\Delta\text{H} < 0$  Б)  $(\text{N}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{NO})$ ,  $\Delta\text{H} > 0$   
 В)  $(\text{Cl}_2) + (\text{CO}) \leftrightarrow (\text{COCl}_2)$ ,  $\Delta\text{H} > 0$  Г)  $(\text{H}_2) + (\text{Cl}_2) \leftrightarrow 2(\text{HCl})$ ,  $\Delta\text{H} > 0$
37. Эндотермические реакции идут с поглощением теплоты. Укажите эндотермический процесс:  
 А)  $(\text{N}_2) + 3(\text{H}_2) \leftrightarrow 2(\text{NH}_3)$ ,  $\Delta\text{H} < 0$  Б)  $2(\text{CO}) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{CO}_2)$ ,  $\Delta\text{H} < 0$   
 В)  $2(\text{SO}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{SO}_3)$ ,  $\Delta\text{H} < 0$  Г)  $(\text{N}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{NO})$ ,  $\Delta\text{H} > 0$
38. В гомогенных реакциях реагирующие вещества находятся в одинаковых фазовых состояниях. Укажите гомогенный процесс:  
 А)  $\text{PbO}_2(\text{к}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{PbO}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ ;  
 Б)  $\text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{т})$ ;  
 В)  $2\text{N}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к})$ ;  
 Г)  $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г})$
39. В гетерогенных реакциях реагирующие вещества находятся в разных фазовых состояниях. Укажите гетерогенный процесс:  
 А)  $\text{PbO}_2(\text{к}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{PbO}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ ;  
 Б)  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ ;  
 В)  $2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г})$ ;  
 Г)  $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г})$
40. Молярная концентрация вещества (С) рассчитывается по формуле: А)  $\omega(x) = m(x) / m(\text{р-ра})$ ;  
 Б)  $\phi(x) = V(x) / V(\text{р-ра})$ ; В)  $C(x) = n(x) / V(\text{р-ра})$ ; Г)  $b(x) = n(x) / m(\text{р-ля})$ .
41. Молярная концентрация вещества (b) рассчитывается по формуле:  
 А)  $\omega(x) = m(x) / m(\text{р-ра})$ ; Б)  $\phi(x) = V(x) / V(\text{р-ра})$ ;  
 В)  $C(x) = n(x) / V(\text{р-ра})$ ; Г)  $b(x) = n(x) / m(\text{р-ля})$ .
42. Водородный показатель рН рассчитывается по формуле:  
 А)  $K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ ; Б)  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ ;  
 В)  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ ; Г)  $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$ .
43. Ионное уравнение гидролиза соли хлорида аммония соответствует записи:

А)  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ ; Б)  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ ;

В)  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH}$ ; Г)  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

**44.** Что такое катализ:

А) катализ – реакция с участием катализатора. Катализатор – вещество, которое ускоряет хим. реакцию, но само не изменяется.

Б) энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называется энергией активации.

В) определяется числом молекул, которые одновременно взаимодействуют между собой в элементарной стадии.

Г) совокупность последовательных отдельных элементарных стадий, из которых складывается процесс?.

**45.** Осмотическое давление ( $\pi_{\text{осм}}$ ) рассчитывается по формуле:

А)  $\pi_{\text{осм}} = cRT$ ; Б)  $\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m$ ;

В)  $\rho_1 / \rho_2 = M_1 / M_2 = D$ ; Г)  $dQ_s/dt = Ds \cdot A \cdot dC_s/dx$ .

**46.** Что такое эндоосмос:

А) движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды. Условие:  $c_{\text{нар}} < c_{\text{вн}}$ , ( $\pi_{\text{нар}} < \pi_{\text{вн}}$ ),

Б) движение растворителя из осмотической ячейки в окружающую среду. Условие:  $c_{\text{нар}} > c_{\text{вн}}$  ( $\pi_{\text{нар}} > \pi_{\text{вн}}$ ).

В) выравнивание концентрации вещества путем перераспределения растворителя между контактирующими растворами;

Г) диссоциация молекул вещества в водном растворе?

**47.** Что такое экзоосмос:

А) движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды. Условие:  $c_{\text{нар}} < c_{\text{вн}}$ , ( $\pi_{\text{нар}} < \pi_{\text{вн}}$ ),

Б) движение растворителя из осмотической ячейки в окружающую среду. Условие:  $c_{\text{нар}} > c_{\text{вн}}$  ( $\pi_{\text{нар}} > \pi_{\text{вн}}$ ).

В) выравнивание концентрации вещества путем перераспределения растворителя между контактирующими растворами;

Г) диссоциация молекул вещества в водном растворе?

**48.** Буферные растворы – это:

А) растворы, рН которых относительно мало изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или основания или при разбавлении;

Б) растворы, которые имеют одинаковую концентрацию;

В) растворы, которые имеют одинаковое давление;

Г) растворы, которые имеют диссоциированные молекулы.

**49.** Экзэргоническими реакциями называют:

А) биохимические реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса, могут совершаться самопроизвольно.

Б) биохимические реакции, сопровождающиеся увеличением энергии Гиббса, так как  $\Delta G_p > 0$ .

В) реакции, в которых реагирующие вещества находятся в одинаковых фазовых состояниях.

Г) реакции, в которых реагирующие вещества находятся в разных фазовых состояниях

**50.** Эндэргоническими реакциями называют:

А) биохимические реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса, они могут совершаться самопроизвольно.

Б) биохимические реакции, сопровождающиеся увеличением энергии Гиббса, так как  $\Delta G_p > 0$ .

В) реакции, в которых реагирующие вещества находятся в одинаковых фазовых состояниях.

Г) реакции, в которых реагирующие вещества находятся в разных фазовых состояниях.

## ЛИТЕРАТУРА

### Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743 с.
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб. пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. – 126 с.
4. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1983.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх. – М.: ООО «Издательство Астрель», 2004. – 383 с.
6. Грандберг, И. И. Органическая химия: Учебник для студентов вузов обучающихся по агрономическим специальностям 6-ое изд, стереотипное/ И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2004. – 672 с.
7. Ким, А. М. Органическая химия: Учеб. пособие/ А. М. Ким. – 3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
8. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смарицын. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
9. Кононский А. И. Физическая и коллоидная химия: Учебник для вузов/ А. И. Кононский. – Киев: "Вища школа", 1992. – 432 с.
10. Руководство к изучению курса "Общая и неорганическая химия": Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И. Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
11. Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. – М.: Дрофа, 2005. – 542 с.
12. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
13. ХИМИЯ. Неорганическая химия: Учебно-методический комплекс: О. В. Поддубная, И. В. Ковалева. – Горки: БГСХА, 2010. – 169 с.
14. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия: Учебник для вузов/ Р. А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988.
15. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
16. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.
17. Щербина, А. Э. Органическая химия. Задачи и упражнения: Учеб. пособие / А. Э. Щербина, Л. Г. Матусевич, И. В. Сенько. – Минск : Новое знание, 2007. – 304 с.

### Дополнительная:

1. Алешин, В. А. Практикум по неорганической химии/ В. А. Алешин [и др.] – М.: Издат. Центр "Академия", 2004. – 384 с.
2. Березин, Б. Д. Курс современной органической химии: Учеб. пособие/ Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. – М.: Высш. шк., 1999. – 768 с.
3. Белясова, Н. А. Биохимия и молекулярная биология: Учеб. пособие/ Н. А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
4. Волков А. И. Метод молекулярных орбиталей: Учеб. пособие / А. И. Волков. – Минск : Новое знание, 2006. – 133 с.
5. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В. В. Свиридов, Г. А. Попкович и др. – Мн : Выш. шк., 2003. – 96 с.
6. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.

7. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
8. Зайцев, О. С. Исследовательский практикум по общей химии: Учеб. пособие. / О. С. Зайцев. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.
9. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для вузов/ Ю.А. Ершов, В.А. Попков и др. 6-е изд., стер. М.: Высш. шк., 2007. – 560 с.
10. Органическая химия: учебник / А.П. Лузин, С.Э. Зурабян, Н.А. Тюкавкина и др. / Под ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: Медицина, 1998. – 496 с.
11. Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
12. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
13. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

#### **Справочники:**

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.
2. Кольман, Я. Наглядная биохимия: Пер. с нем/ Я. Кольман, К.Г. Рем. – М.: Мир, 2000. – 469 с.
3. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.
4. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии/ Ю. Ю. Лурье. – Л.: Химия, 1971. – 289 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Пояснительная записка.....	3
<b>1. УЧЕБНАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ</b>	<b>6</b>
<b><i>I семестр</i></b>	<b>28</b>
<b><i>РАЗДЕЛ I. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</i></b>	
Тематический план лекций.....	29
Тематический план лабораторных занятий	30
<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ МОДУЛЕЙ</b>	<b>31</b>
<b>МОДУЛЬ №1 БЛОК №1</b>	<b>31</b>
<b>”ЗАКОНЫ СТЕХИОМЕТРИИ. СТРОЕНИЕ АТОМОВ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ”</b>	
Теоретические вопросы	31
Типовые контрольные задания блоков и модулей Модуль №1. Блок №1.	32
”Классы неорганических соединений. Законы стехиометрии. Строение атома”	
<b>ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ МОДУЛЯ №1</b>	<b>33</b>
ЛЕКЦИЯ №1 “ Введение. Основные химические понятия и законы стехиометрии”	33
ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ Классы неорганических соединений. Законы стехиометрии ль:	38
Лабораторная работа “ <i>Основные классы неорганических веществ</i> ”	40
Лабораторная работа “ <i>Установление формулы кристаллогидрата</i> ”	45
Лабораторная работа “ <i>Определение молярной массы эквивалента металла методом вытеснения водорода из кислоты</i> ”	46
ЛЕКЦИЯ № 2 “Строение атомов”	48
ЛЕКЦИЯ № 3 ”Периодический закон и периодическая система элементов”	55
ЛЕКЦИЯ № 4. “Химическая связь и строение молекул. Метод валентных связей”	60
ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ Строение атомов. Химическая связь	72
<b>БЛОК №2.</b>	<b>76</b>
<b>”КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА”</b>	
Теоретические вопросы	76
Типовые контрольные задания блоков и модулей Модуль №1. Блок №2	77
”Комплексные соединения. Химическая кинетика”	
ЛЕКЦИЯ № 5.”Комплексные соединения”	77
ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ Комплексные соединения	88
Лабораторная работа “ <i>Комплексные соединения</i> ”	90
ЛЕКЦИЯ № 6. “ Общие закономерности химической кинетики ”	92
ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ Химическая кинетика	101
Типовые задачи модуля №2. ”Комплексные соединения. Химическая кинетика”	103
Лабораторная работа “ <i>Скорость химических реакций</i> ”	104
Лабораторная работа “ <i>Химическое равновесие</i> ”	105
<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ МОДУЛЕЙ</b>	<b>107</b>
<b>МОДУЛЬ №2 БЛОК №1</b>	<b>107</b>
<b>”ОВР. РАСТВОРЫ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ”</b>	
Теоретические вопросы	107
Типовые контрольные задания блоков и модулей Модуль №2. Блок №1	108
”ОВР. Растворы. Гидролиз солей”	
<b>ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ МОДУЛЯ №2.</b>	<b>109</b>
ЛЕКЦИЯ № 7 “Растворы. Свойства и состав растворов ”	109
ЛЕКЦИЯ № 8. “Растворы электролитов”	112
ЛЕКЦИЯ № 9 “Гидролиз солей”	116
ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ Растворы. Гидролиз солей	119
Лабораторная работа “ <i>Состав растворов. Приготовление растворов</i> ”	120
Лабораторная работа “ <i>Гидролиз солей</i> ”.	122
ЛЕКЦИЯ № 10“Окислительно-восстановительные процессы. Методы составления ОВР”	123

ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ Окислительно-восстановительные реакции	133
Лабораторная работа “Окислительно-восстановительные реакции”	136
Типовые задачи модуля №2 блок №1”ОВР. Растворы. Гидролиз солей”	137
<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ МОДУЛЕЙ</b>	138
<b>МОДУЛЬ №3</b>	
<b>”Химия s, p – элементов. Химия d -элементов”</b>	
Теоретические вопросы	138
ЛЕКЦИЯ № 11. ” Химия элементов ”	145
ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ Химия элементов	149
Лабораторная работа “Химия галогенов”	151
Лабораторная работа “Свойства серы и ее соединений”	153
Лабораторная работа “Главная подгруппа пятой группы”	155
Лабораторная работа “Главная подгруппа четвертой группы”	158
Лабораторная работа “Химия s-элементов”	161
Лабораторная работа “Хром и его соединения”	164
Лабораторная работа “Марганец и его соединения”	166
Лабораторная работа “Железо, кобальт, никель”	168
	172
<b>II Семестр</b>	
<b>РАЗДЕЛ II АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b>	
<b>РАЗДЕЛ III ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b>	
Тематический план лекций.....	173
Тематический план лабораторных занятий Аналитическая химия	174
Тематический план лабораторных занятий Органическая химия	175
<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ МОДУЛЕЙ</b>	177
<b>МОДУЛЬ №1</b>	
<b>Блок №1.”Качественный анализ”</b>	
Теоретические вопросы	177
Типовые контрольные задания модуля № 1. Блока №1.”Качественный анализ”	177
<b>Модуль №1. Блок №2.”Гравиметрический анализ”</b>	177
Теоретические вопросы	177
Типовые контрольные задания модуля № 1. Блока № 2.”Гравиметрический анализ”	178
<b>Модуль №1. Блок №3.”Титриметрический анализ”</b>	178
Теоретические вопросы	178
Типовые контрольные задания модуля №1. Блока №3.”Титриметрический анализ”	179
<b>ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ МОДУЛЯ</b>	180
ЛЕКЦИЯ 1 “Основные понятия и методы качественного химического анализа.	180
Константа растворимости (ПР).”	
ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ Качественный анализ	188
Лабораторная работа “Качественные реакции первой группы катионов( $K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ , $Mg^{2+}$ )”	190
Лабораторная работа “Систематический анализ смеси катионов первой группы ( $K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ , $Mg^{2+}$ )”	194
Лабораторная работа “Качественные реакции второй группы катионов ( $Ba^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ ).	195
Лабораторная работа “Качественные реакции анионов “	197
ЛЕКЦИЯ № 2” Гравиметрический анализ”	200
Лабораторная работа “Определение содержания железа в растворе хлорида железа (III).	211
ЛЕКЦИЯ № 3” Титриметрический анализ”	212
ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ Количественный химический анализ	222
Лабораторная работа ” Кисотно-основное титрование (метод нейтрализации) ”	230
Лабораторная работа “Определение содержания соляной и фосфорной кислот при их совместном присутствии в растворе”	232
Лабораторная работа “Определение содержания аммиака в аммонийных солях”	235

Лабораторная работа <i>Окислительно-восстановительное титрование (оксидиметрия)</i>	236
<i>“Перманганатометрия”</i>	
Лабораторная работа <i>“Окислительно-восстановительное титрование. Иодометрия”</i>	239
Лабораторная работа <i>“Комплексонометрия”</i>	241
Лабораторная работа <i>“Определение меди в растворе с помощью фотоэлектрического колориметра”</i>	243
<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ МОДУЛЕЙ</b>	244
<b>МОДУЛЬ № 2 “УГЛЕВОДОРОДЫ”</b>	244
Теоретические вопросы	244
Типовые контрольные задания блоков и модулей МОДУЛЬ “УГЛЕВОДОРОДЫ”	246
<b>ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ МОДУЛЯ № 2 “УГЛЕВОДОРОДЫ”</b>	247
ЛЕКЦИЯ № 1 “Теоретические основы органической химии. Понятие о механизме реакции”	247
Лабораторная работа <i>“Основные методы разделения и очистки органических веществ”</i>	265
Лабораторная работа <i>“Основные методы разделения и очистки органических веществ”</i>	268
ЛЕКЦИЯ № 2 “Углеводороды”	271
ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ “Углеводороды”	292
Лабораторная работа <i>“Получение и свойства углеводов”</i>	296
Лабораторная работа <i>“Получение и свойства углеводов(арены)”</i>	299
<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ МОДУЛЯ</b>	302
<b>БЛОК №1 СПИРТЫ. ФЕНОЛЫ. АЛЬДЕГИДЫ И КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ. ЛИПИД</b>	302
Теоретические вопросы	302
Типовые контрольные задания блоков и модулей Блок №1.	304
<i>“Спирты. Фенолы. Альдегиды и карбоновые кислоты. Липиды”</i>	
<b>ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ</b>	304
ЛЕКЦИЯ № 3 “Спирты и фенолы”	304
ЛЕКЦИЯ № 4 “Альдегиды и кетоны”	311
ЛЕКЦИЯ №5 “Карбоновые кислоты”	322
ЛЕКЦИЯ № 6 “ Липиды ”	326
ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ “Спирты, фенолы, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты, липиды”	336
Лабораторная работа <i>“Получение и свойства одноосновных карбоновых кислот”</i>	340
Лабораторная работа <i>“Химические свойства двухосновных карбоновых кислот”</i>	343
Лабораторная работа <i>“Химические свойства ароматических карбоновых кислот”</i>	345
<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ МОДУЛЕЙ</b>	346
<b>БЛОК №2 “УГЛЕВОДЫ. АМИНЫ. АМИДЫ. АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ”</b>	346
Теоретические вопросы	346
Типовые контрольные задания блоков и модулей Модуль № 2. Блок №2 “Углеводы. Амины. Амиды. Аминокислоты и белки”	347
<b>ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ БЛОКА №2</b>	351
ЛЕКЦИЯ №7 “Углеводы”	351
ЛЕКЦИЯ №8 “Аминокислоты и белки”	364
ЛЕКЦИЯ №9 “Гетероциклические соединения”	371
ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ “Углеводы. Амины. Амиды. Аминокислоты и белки”	377
Лабораторная работа <i>“Свойства углеводов”</i>	381
Лабораторная работа <i>“Свойства азотсодержащих соединений”</i>	382
<b>III Семестр</b>	384
<b>РАЗДЕЛ IV. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b>	
<b>РАЗДЕЛ V. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ</b>	
Тематический план лекций.....	385
Тематический план лабораторных занятий	386

<b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b>	387
<b>“ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ.</b>	387
<b>РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИХ КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА”</b>	
Теоретические вопросы	387
Типовые контрольные задания “Химическая термодинамика и термохимия. Растворы не- электролитов и их коллигативные свойства”	388
<b>ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ</b>	389
ЛЕКЦИЯ №1 “Агрегатные состояния вещества”	389
ЛЕКЦИЯ № 2 “Химическая термодинамика. Основы биоэнергетики”	399
ЛЕКЦИЯ № 3 “Растворы: состав и их коллигативные свойства”.	409
ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ “Химическая термодинамика и термохимия. Растворы неэлектролитов и их коллигативные свойства”	420
<b>“ЭЛЕКТРОЛИТЫ. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ”</b>	423
Теоретические вопросы	423
Типовые контрольные задания “Электролиты. Буферные системы. Коллоидные растворы ”	423
<b>ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ</b>	424
ЛЕКЦИЯ № 4 “Растворы электролитов. Буферные растворы”.	424
ЛЕКЦИЯ № 5” Поверхностные явления и адсорбция”	430
ЛЕКЦИЯ № 6 “Электропроводность растворов”	440
ЛЕКЦИЯ №7 “Электрохимия”	444
ЛЕКЦИЯ № 8 “Коллоидные растворы”	450
ТЕМА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ “Электролиты. Буферные системы. Коллоидные растворы ”	469
Лабораторная работа “Измерение тепловых эффектов химических реакций и физических процессов” (калориметрия)	472
Лабораторная работа “Криоскопический метод определения молекулярной массы раство- ренных веществ и коллигативных свойств растворов”	474
Лабораторная работа “Определение рН водных растворов электролитов”	477
Лабораторная работа. “Потенциометрическое титрование ”	478
Лабораторная работа “Свойства буферных растворов”	480
Лабораторная работа “Адсорбция уксусной кислоты на поверхности почвы”	481
Лабораторная работа “Поверхностное натяжение и его определение”	483
Лабораторная работа “Вязкость и ее определение”	484
Лабораторная работа “Получение, строение и очистка коллоидных растворов”	486
Лабораторная работа “Электрические свойства коллоидных систем”	487
Лабораторная работа “Коагуляция коллоидных растворов электролитами”	488
<b>ТЕСТЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОНТРОЛЯ ОСТАТОЧНЫХ ЗНАНИЙ</b>	489
<b>ПО ДИСЦИПЛИНЕ “ХИМИЯ”</b>	
ЛИТЕРАТУРА	499
СОДЕРЖАНИЕ	501



Учебное издание

**Поддубная** Ольга Владимировна  
**Ковалёва** Ирина Владимировна  
**Булак** Татьяна Васильевна  
**Мохова** Елена Владимировна  
**Седнев** Константин Викторович

ХИМИЯ

Учебно-методический комплекс

Подписано в печать 26.06 2014. Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бумага офсетная.  
Ризография. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 52,36. Уч.-изд. л. 42,40.  
Тираж 2 экз. Заказ .

Отпечатано в УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».  
Ул. Мичурина, 5, 213407, г. Горки.