

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ,  
НАУКИ И КАДРОВОЙ ПОЛИТИКИ

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ  
ОРДЕНОВ ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ  
И ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ

# **ХИМИЯ**

## **КУРС ЛЕКЦИЙ**

*Рекомендовано учебно-методическим объединением  
в сфере высшего образования Республики Беларусь  
по образованию в области сельского хозяйства  
в качестве учебно-методического пособия  
для студентов учреждений образования, обеспечивающих  
получение общего высшего образования по специальностям  
6-05-0811-01 Производство продукции растительного происхождения,  
6-05-0811-05 Защита растений и карантин*

Горки  
БГСХА  
2024

УДК 546+543(075.8)

ББК 24.1+24.4я73

X46

*Одобрено методической комиссией  
агротехнологического факультета 28.05.2024 (протокол № 9)  
и Научно-методическим советом БГСХА 29.05.2024 (протокол № 9)*

**Авторы:**

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *О. В. Поддубная*;  
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *И. В. Ковалева*;  
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *Е. В. Мохова*;  
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *М. Н. Шагитова*;  
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *Н. В. Максименко*

**Рецензенты:**

доктор педагогических наук, профессор *Е. Я. Аршанский*;  
доктор сельскохозяйственных наук, доцент *А. А. Запрудский*

**Химия. Курс лекций** : учебно-методическое пособие /  
Х46 О. В. Поддубная [и др.]. – Горки : БГСХА, 2024. – 383 с.  
ISBN 978-985-882-509-6.

Доступно и кратко изложены теоретические основы современных знаний по химии. Комплексно рассмотрены теоретические вопросы курса, что позволит понять и усвоить материал, изложенный в соответствии с современным уровнем химической науки и требованиями, предъявляемыми к подготовке высококвалифицированных специалистов.

Для студентов учреждений образования, обеспечивающих получение высшего образования по специальностям 6-05-0811-01 Производство продукции растительного происхождения, 6-05-0811-05 Защита растений и карантин.

**УДК 546+543(075.8)**

**ББК 24.1+24.4я73**

**ISBN 978-985-882-509-6**

© УО «Белорусская государственная  
сельскохозяйственная академия», 2024

## ВВЕДЕНИЕ

Химия – наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их закономерности на основании общих принципов развития природы и естествознания. Она составляет теоретическую основу биологических и агрономических наук: земледелия, почвоведения, агрономической химии, физиологии растений, микробиологии, химической защиты растений, 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.

*Цель дисциплины* – обеспечить будущих агрономов специальностей 6-05-0811-01 Производство продукции растительного происхождения и 6-05-0811-05 Защита растений и карантин знаниями о строении атомов химических элементов, химических реакциях, получении и превращении веществ, методах химического анализа и исследования растений, почв, удобрений; навыками выполнения химических экспериментов и обработки их результатов.

*Основной задачей учебной дисциплины* является обеспечение будущих специалистов знаниями о свойствах химических элементов, химических реакциях, получении и превращении веществ, методах химического анализа и исследования растений, почв, удобрений. Кроме этого необходимо сформировать у современного специалиста не только химическое, но и экологическое мышление, помогающее ему решать вопросы качества и надежности различных химикатов.

В результате изучения учебной дисциплины «Химия» студент должен развить и закрепить базовую профессиональную компетенцию: применять основные законы и категории химии при характеристике и использовании веществ и составов в агрономии.

Наименование тем и распределение часов по темам представлено в тематическом плане.

**Тематический план чтения лекций**

Разделы программы и темы лекций	Всего часов по специальностям	
	6-05-0811-01 Производство продукции растительного происхождения	6-05-0811-05 Защита расте- ний и карантин
<b>ОБЩАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ</b>	<b>18</b>	<b>28</b>
1. Введение. Основные понятия и законы химии	2	2
2. Строение атомов химических элементов и периодическая система	2	2
3. Химическая связь и строение молекул	2	2
4. Кинетические закономерности протекания химических реакций	2	4
5. Окислительно-восстановительные процессы	2	2
6. Свойства и состав растворов	2	2
7. Растворы электролитов	1	2
8. Гидролиз солей	1	2
9. Комплексные соединения	2	2
10. Химия элементов	2	8
<b>ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b>	<b>18</b>	<b>34</b>
15. Теоретические основы органической химии	2	4
16. Углеводороды	4	6
17. Кислородсодержащие органические соединения	6	14
18. Азотсодержащие органические соединения	4	6
19. Гетероциклические соединения	2	4
<b>АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ С ОСНОВАМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА</b>	<b>8</b>	<b>8</b>
11. Теоретические основы аналитической химии	2	2
12. Качественный химический анализ	2	2
13. Количественный химический анализ	2	2
14. Физико-химические методы анализа	2	2
<b>ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ</b>	<b>28/26*</b>	<b>20</b>
20. Агрегатные состояния вещества	2	2
21. Химическая термодинамика и термохимия	4	2
22. Коллигативные свойства растворов	2	2
23. Растворы электролитов и буферные системы	4/2*	2
24. Электрохимия и электрическая проводимость растворов электролитов	4	2
25. Поверхностные явления	2	2
26. Коллоидные системы: их получение и очистка	2	2
27. Молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидных систем	1	2
28. Электрические свойства коллоидных систем	1	–
29. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем	2	2
30. Растворы высокомолекулярных соединений	2	2
31. Микрогетерогенные системы. Гели и студни	2	–
Всего часов	<b>72/70*</b>	<b>90</b>

\* Для сокращенной формы обучения.

## **Раздел I. ОБЩАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ**

### **Лекция 1. ВВЕДЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ**

- 1.1. Предмет химии.
- 1.2. Основные классы неорганических соединений. Амфотерность.
- 1.3. Законы стехиометрии.
- 1.4. Эквивалент. Закон эквивалентов.

#### **1.1. Предмет химии**

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

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 сельском хозяйстве и в современной экологической практике. В связи с этим представляется необходимым прочное усвоение основных законов химии и теории химии, овладение техникой химических расчетов, 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 расчеты; получить навыки проведения простых химических опытов.

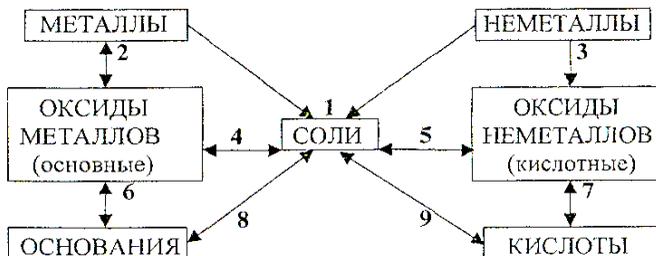
Изучение химического состава неорганических веществ и живых организмов, а также закономерностей химических реакций, лежащих в основе биохимических превращений, дает возможность управлять процессами жизнедеятельности.

## 1.2. Основные классы неорганических соединений. Амфотерность

Основой химических веществ являются химические соединения. В настоящее время известно около 45 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:



Неорганические вещества подразделяются на простые, состоящие из атомов одного элемента ( $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $S_8$ ,  $P_4$ ,  $O_3$ ,  $Cu$  и т. д.), и сложные, состоящие из атомов нескольких элементов ( $NaCl$ ,  $K_2CO_3$ ,  $(NH_4)_2C_2O_7$  и т. д.).

Простые вещества делятся на *металлы* (обладают металлическим блеском, пластичностью, тепло- и электропроводностью) и *неметаллы* (не обладают совокупностью свойств металлов).

Например, медь имеет блеск, хорошо проводит тепло и электрический ток, пластична (из нее делают провода). Медь – металл. Сера – порошок желтого цвета, плохо проводит тепло, не проводит ток. Это неметалл.

Кристаллический кремний имеет металлический блеск, тепло и электропроводен, но хрупок, поэтому кремний – неметалл.

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

**Оксиды** – сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород в степени окисления –2.

Например,  $\overset{+2}{\text{Ca}}\overset{-2}{\text{O}}$ ,  $\overset{+2}{\text{Fe}}\overset{-2}{\text{O}}_3$ ,  $\overset{+1}{\text{N}}\overset{-2}{\text{O}}$ ,  $\overset{+5}{\text{P}}\overset{-2}{\text{O}}_5$ .

Оксиды классифицируют по свойствам на *несолеобразующие* (безразличные), которым не соответствуют кислоты, основания и соли (это  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SiO}$ ), и *солеобразующие*. Последние делятся на:

– *кислотные*, которым соответствуют кислоты; они образованы неметаллами и переходными элементами в степенях окисления более +4 (например,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SO}_3$ );

– *основные*, которым соответствуют основания; они образованы металлическими элементами и переходными элементами в степенях окисления меньше +3 (например,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}$ );

– *амфотерные*, которым соответствуют амфотерные гидроксиды; они образованы переходными элементами с постоянными степенями окисления ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ ) и с переменными степенями окисления +3, +4 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ). К амфотерным оксидам относится также вода  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Кислоты** – сложные вещества, при диссоциации которых образуются катионы водорода и анионы кислотного остатка.

Например,  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ .

Кислоты классифицируют:

1) по составу кислотного остатка на *кислородсодержащие*, например  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и *бескислородные*, например,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ;

2) по числу атомов водорода, способных замещаться на металл:

– одноосновные:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;

– двухосновные:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

– трехосновные:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;

3) по степени диссоциации:

- сильные:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ;
- средние:  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
- слабые:  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , органические кислоты.

**Основания** – сложные вещества, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-анионы.

Например,  $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

1) по растворимости:

- нерастворимые:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;
- растворимые:  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ;

2) по степени диссоциации:

- сильные (щелочи):  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ;
- слабые:  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;

3) по числу гидроксильных групп:

- однокислотные:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;
- двухкислотные:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;
- трехкислотные:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

**Соли** – сложные вещества, в состав которых входят катионы, отличные от катионов водорода, и кислотные остатки.

По составу соли бывают:

средние (нормальные) – содержат катионы одного вида и анион кислотного остатка:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;

кислые – от средних солей отличаются наличием катиона водорода:  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ;

основные – от средних солей отличаются наличием гидроксид-аниона:  $\text{AlOHSO}_4$ ;  $\text{MgOHCl}$ ,  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ;

двойные – содержат катионы двух видов:  $\text{KNaSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$ ;

смешанные – содержат анионы двух видов:  $\text{CaOCl}_2$ ,  $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ ;

комплексные – содержат комплексный ион:  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ .

Кислоты по рациональной номенклатуре называются по русскому названию химического элемента с использованием разных суффиксов:

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – серная;  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – сернистая;  $\text{HNO}_3$  – азотная;  $\text{HNO}_2$  – азоти-  
стая; (-н, -ов, -ев – высшие кислоты; -ист; -оват; -оватист – кислоты с  
элементом в меньшей степени окисления). Бескислородные кислоты  
называются элементоводородными:  $\text{H}_2\text{S}$  – сероводородная;  $\text{HCl}$  – хлор-  
водородная. Тривиальные названия:  $\text{HF}$  – плавиковая кислота;  $\text{HCl}$  –  
соляная кислота;  $\text{HCN}$  – синильная кислота;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – купоросное мас-  
ло;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – уксусная кислота.

Формулы с названием кислот и кислотных остатков приведены в  
табл. 1.1.

Таблица 1.1. **Формулы и название кислот и кислотных остатков**

Кислота		Анионы	
Название	Формула	Название кислотных остатков	Формула
Фтороводородная (плавиковая)	HF	Фторид	F <sup>-</sup>
Хлороводородная (соляная)	HCl	Хлорид	Cl <sup>-</sup>
Бромоводородная	HBr	Бромид	Br <sup>-</sup>
Иодоводородная	HI	Иодид	I <sup>-</sup>
Циановодородная	HCN	Цианид	CN <sup>-</sup>
Сероводородная	H <sub>2</sub> S	Сульфид	S <sup>2-</sup>
Селеноводородная	H <sub>2</sub> Se	Селенид	Se <sup>2-</sup>
Угльная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Карбонат	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Кремниевая	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Силикат	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Ортофосфорная	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ортофосфат	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Азотная	HNO <sub>3</sub>	Нитрат	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Азотистая	HNO <sub>2</sub>	Нитрит	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Серная	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Сульфат	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Сернистая	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Сульфит	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Хромовая	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Хромат	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Дихромовая	H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Дихромат	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>
Марганцовая	HMnO <sub>4</sub>	Перманганат	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

**Соли по рациональной номенклатуре** называют с помощью латинских корней элементов и разных суффиксов: -ид – бескислородные соли, -ит – соли невысших кислот, -ат – соли высших кислот, далее указывается катион и его степень окисления (если она переменная): NaCl – хлорид натрия; Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> – сульфит натрия; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – сульфат натрия; Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – нитрат железа(III).

В названиях кислых солей используется префикс гидро-:

NaHCO<sub>3</sub> – гидрокарбонат натрия.

В названиях основных солей – префикс гидроксо-:

CuOHCl – гидроксохлорид меди(II).

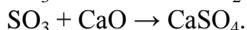
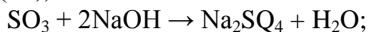
*Тривиальные названия:* NaCl – поваренная соль; CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O – медный купорос; CaCO<sub>3</sub> – мел, мрамор, известняк; HgS – киноварь; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – кальцинированная сода; NaHCO<sub>3</sub> – питьевая (пищевая, чайная) сода; KClO<sub>3</sub> – бертолетова соль; KMnO<sub>4</sub> – марганцовка.

### *Химические свойства оксидов*

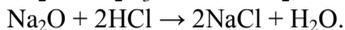
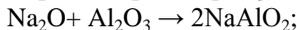
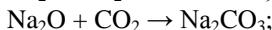
*Кислотные оксиды* реагируют со щелочами; основными и амфотерными оксидами; с водой, если образующаяся кислота растворима.

Например:

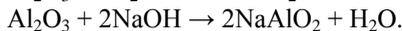
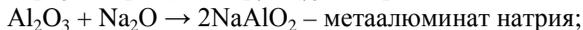
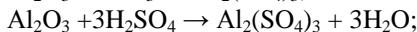
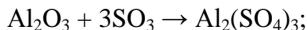
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  (кислотный остаток  $\text{SO}_4^{2-}$  будет присутствовать в продуктах кислотно-основных взаимодействий оксида серы(VI)).



*Основные оксиды* реагируют с кислотами; кислотными и амфотерными оксидами; с водой, если при этом образуется растворимое основание. Например:



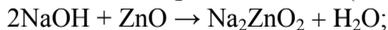
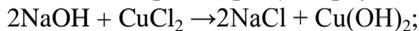
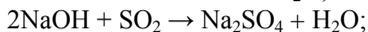
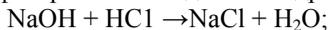
*Амфотерные оксиды* реагируют с кислотами, щелочами, кислотными и основными оксидами. Например:



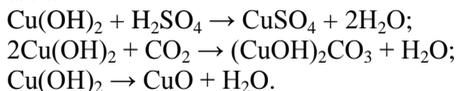
$\text{Al}_2\text{O}_3$  соответствует амфотерный гидроксид  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , который в виде кислоты можно записать как  $\text{H}_3\text{AlO}_3$ ; из этой формулы нужно вычесть  $\text{H}_2\text{O}$ , останется  $\text{HAlO}_2$ .  $\text{AlO}_2^-$  будет кислотным остатком в продуктах реакций оксида алюминия с основаниями и основными оксидами.

### *Химические свойства оснований*

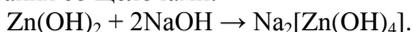
*Растворимые основания* реагируют с кислотами; кислотными оксидами; с некоторыми солями, если образуются газ, осадок или вода; с амфотерными оксидами и гидроксидами. Например:



*Нерастворимые основания* реагируют с кислотами, некоторыми кислотными оксидами, разлагаются при нагревании на воду и оксид металла:

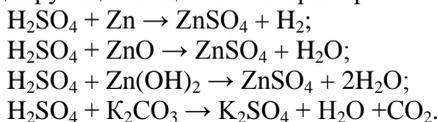


*Амфотерные гидроксиды* обладают свойствами нерастворимых оснований, но дополнительно могут вступать в реакции комплексообразования со щелочами:



### *Химические свойства кислот*

Кислоты взаимодействуют с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода; с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами; с солями, если при этом образуется осадок, газ или малодиссоциирующее вещество. Например:

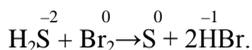


Кремниевая кислота может реагировать только со щелочами, так как нерастворима.

Сернистая, угольная и кремниевая кислоты разлагаются на воду и соответствующий кислотный оксид согласно уравнению реакции:



Бескислородные кислоты обладают восстановительными свойствами:



Концентрированные серная и азотная кислоты являются сильными окислителями. Азотная кислота может взаимодействовать с металлами, стоящими в ряду напряжений как до, так и после водорода; при этом образуются соль, вода и продукт восстановления азота (+5) ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ), который зависит от активности металла и концентрации кислоты. При взаимодействии концентрированной азотной кислоты с металлами водород не выделяет. Например:

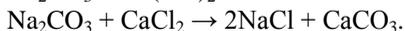
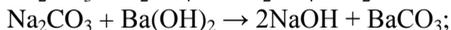


Концентрированная серная кислота при взаимодействии с металлами образует соль, воду и продукт восстановления серы (+6) ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ):

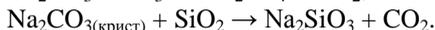
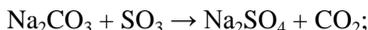


### *Химические свойства солей*

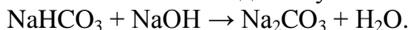
Соли вступают в реакции обмена с кислотами, щелочами, другими солями, если при этом образуются газ, осадок или малодиссоциирующее вещество:



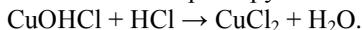
Соли слабых кислородсодержащих кислот могут взаимодействовать с оксидами, соответствующими более сильным или менее летучим кислотам:



Кислые соли взаимодействуют со щелочами:



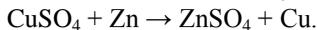
Основные соли реагируют с кислотами:



Многие соли разлагаются (нерастворимые карбонаты, силикаты, сульфиты; сульфаты тяжелых металлов, все нитраты, все соли аммония; кислые соли разлагаются на кислоту и среднюю соль, основные соли – на оксид металла и кислоту):



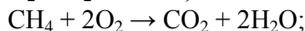
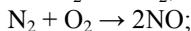
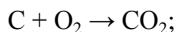
Соли вступают в реакции замещения с металлами, если металл в составе соли менее активен, чем простое вещество:



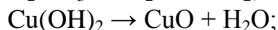
### *Получение оксидов, оснований, кислот, солей*

**Оксиды** получают:

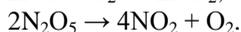
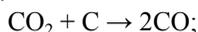
1) горением и окислением простых и сложных веществ:



2) разложением некоторых кислот, оснований, солей:

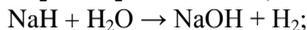
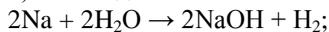


3) из других оксидов восстановлением, окислением или разложением:

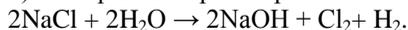


**Щелочи** получают:

1) взаимодействием металлов, их оксидов, гидридов с водой:



2) электролизом растворов солей:

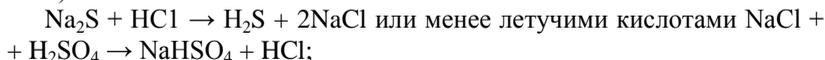


**Нерастворимые основания** получают действием щелочей на соответствующие соли:  $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

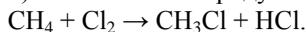
**Бескислородные кислоты** получают:



2) вытеснением из солей более сильными кислотами:

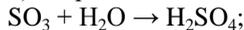


3) как побочный продукт галогенирования алканов:

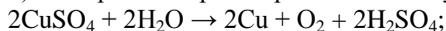


**Кислородсодержащие кислоты** получают:

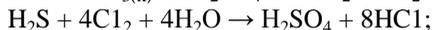
1) гидратацией соответствующих оксидов (ангидридов):



2) электролизом растворов соответствующих солей:



3) окислением простых и сложных веществ азотной кислотой или другими сложными окислителями:



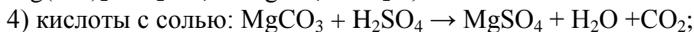
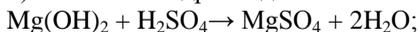
4) кислоты можно вытеснить из солей более сильными или менее летучими кислотами:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SiO}_3$ .

Существует огромное количество **способов получения солей**.

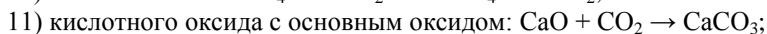
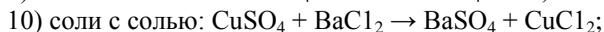
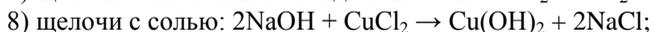
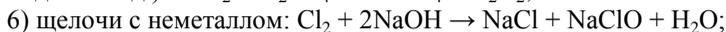
Наиболее типичные из них – взаимодействие:



3) кислоты с гидроксидом металла:



5) кислоты с солеподобным веществом (гидридом, пероксидом, карбидом и т. д.):  $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$ ;

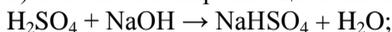


Реже используются такие способы, как:

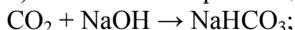


*Кислые соли* получают:

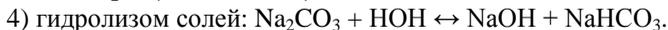
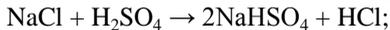
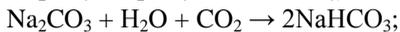
1) неполной нейтрализацией кислот:



2) неполной нейтрализацией кислотных оксидов:

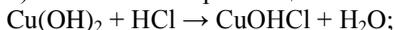


3) взаимодействием средних солей с кислотами (с кислотными оксидами в растворах):

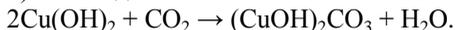


*Основные соли* получают:

1) неполной нейтрализацией оснований:



2) взаимодействием оснований с кислотными оксидами:



В настоящее время известно более 45 миллионов индивидуальных веществ. Подавляющее большинство из них (~98 %) относятся к орга-

ническим веществам, остальные – к неорганическим. Известно около 550 простых веществ, что намного больше числа известных элементов. Причина этого в том, что некоторым элементам соответствует несколько простых веществ. Такое явление называется аллотропией, а сами простые вещества, образованные атомами одного элемента, – его аллотропными модификациями.

При определенных условиях вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях – газообразном, жидком и твердом (аморфном или кристаллическом).

### 1.3. Законы стехиометрии

Важнейшей частью современного естествознания является химия – наука о веществах, их свойствах и превращениях их друг в друга. Все химические вещества состоят из частиц; химические превращения связывают, прежде всего, с такими частицами, как атом, молекула, ядро, протон, нейтрон, электрон, ионы, радикалы.

**Химический элемент** – вид атомных частиц с одинаковым зарядом ядер (с одинаковым протонным числом). Каждый химический элемент имеет свое название и символ. В настоящее время известны 118 химических элементов.

**Постоянная атомной массы ( $m_u, u$ )** – физическая величина, численно равная одной двенадцатой массы атома нуклида  $\frac{12}{6}\text{C}$ :

$$m_u = \frac{m_a(^{12}\text{C})}{12} = \frac{1,9926 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{12} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = u.$$

Раньше эту величину называли «атомная единица массы» (а. е. м) или «углеродная единица» (у. е.). В биологической литературе встречается еще одно устаревшее название этой величины – «Дальтон» (Da).

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

$$A_r(\text{Ca}) = \frac{\bar{m}_a(\text{Ca})}{m_u} = \frac{6,6549 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 40,0780.$$

**Молекула** – мельчайшая, способная к самостоятельному существованию частица, обладающая всеми химическими свойствами и химическим составом данного вещества. В большинстве случаев молекулы состоят из нескольких химически связанных атомов, например,

H<sub>2</sub>O; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>; C<sub>60</sub>. Однако известны и одноатомные молекулы, к которым относятся атомы «благородных газов» – He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, и атомы ртути Hg, содержащиеся в ее пара́х. В состав молекул могут входить атомы одного или нескольких химических элементов.

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

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\overline{m_m}(\text{H}_2\text{O})}{m_u} = \frac{2,9914 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,6605 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 18,0152.$$

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

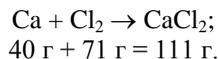
$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot A_r(\text{H}) + A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1,0079 + 15,9994 = 18,0152.$$

**Вещество** – устойчивая совокупность частиц (атомов, ионов или молекул), обладающая определенными химическими и физическими свойствами.

**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.

*Закон сохранения массы и энергии* (Ломоносов, 1748 и Лавуазье).

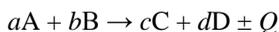
Масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции:



М. В. Ломоносов связывал закон сохранения массы веществ с законом сохранения энергии.

**Закон сохранения массы веществ:** «Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе образовавшихся веществ с учетом изменения массы, соответствующей тепловому эффекту данной реакции».

В общем виде математическое выражение этого закона для химической реакции



имеет вид:

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

где  $\Delta m$  – изменение массы за счет выделения или поглощения теплоты (энергии), происходящее в соответствии с уравнением А. Эйнштейна:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2,$$

где  $\Delta E$  – изменение энергии (в данном случае – тепловой эффект реакции);

$\Delta m$  – изменение массы,  $c$  – скорость света в вакууме, равная  $3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Поскольку тепловые эффекты химических реакций ( $\Delta E$ ) чрезвычайно малы по сравнению с величиной  $c^2$ , то соответствующими значениями  $\Delta m$  ( $10^{-9}$ – $10^{-11}$  г) можно пренебрегать из-за невозможности их практического определения.

**Закон постоянства состава веществ:** *«Количественный и качественный состав любого сложного вещества молекулярного строения не зависит от способов его получения».*

Обратите внимание: данный закон применим для веществ *только молекулярного строения*. Например, количественный состав воды, независимо от способов ее получения, всегда один и тот же:  $\omega(\text{H}) = 11,1899 \%$ ,  $\omega(\text{O}) = 88,8101 \%$ . Поэтому молекулярная формула воды, выведенная исходя из указанных значений массовых долей элементов, всегда одна и та же –  $\text{H}_{2,000}\text{O}_{1,000}$ , или просто  $\text{H}_2\text{O}$ .

Экспериментально доказано, что количественный состав веществ *немолекулярного строения* зависит от способов их получения. Так, например, в образцах оксида меди(II), полученных разными способами, значения массовой доли меди могут изменяться от 74,6 % до 80,7 %. Поэтому количественный состав оксида меди(II) выражается формулами от  $\text{Cu}_{0,739}\text{O}$  до  $\text{CuO}_{1,053}$ . Однако часто формулу этого вещества записывают упрощенно в виде  $\text{CuO}$ , округляя соответствующие индексы до целых чисел.

В зависимости от природы частиц, образующих вещества, различают четыре основных типа кристаллических решеток – молекулярные, атомные, ионные и металлические решетки. Вещества с молекулярным типом кристаллической решетки относятся к веществам молекулярного, а вещества с тремя другими типами решеток – к веществам немoleкулярного строения.

Вещества молекулярного строения обладают низкими температу-

рами плавления (обычно до 300 °С). Они летучи и часто обладают запахом. К ним относятся все газообразные или жидкие при комнатной температуре вещества, а также некоторые легкоплавкие твердые вещества (парафин, фенол, сахароза и др.).

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

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

Одной из важных величин в химии является количество вещества, единицей измерения которого является моль. Химическое количество вещества  $n(X)$  – моль – единица химического количества вещества, но 1 моль – порция вещества, содержащая  $6,02 \cdot 10^{23}$  его формульных единиц.

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

$$M(X) = m(X) / n(X).$$

Единица молярной массы – г/моль. *Физический смысл молярной массы:* она численно равна массе вещества, взятого в количестве 1 моль. Молярная масса, выраженная в г/моль, равна относительной молекулярной массе вещества  $M$  (г/моль) =  $M_r$ . Значения молярных масс простых веществ немолекулярного строения численно равны соответствующим значениям относительных атомных масс, например:  $A_r(\text{Si}) = 28,085$  и  $M(\text{Si}) = 28,085$  г/моль.

Связь между молярной массой вещества ( $M$ ) и количеством этого вещества ( $n$ ) определяется следующей зависимостью:

$$n = m \cdot M,$$

где  $m$  – масса вещества, г.

**Закон объемных отношений Гей-Люссака:** «Объемы газов, вступающих в химическую реакцию и образующихся в результате реакции, относятся между собой как небольшие целые числа».

**Закон Авогадро:** «В равных объемах различных газов при одинако-

вых внешних условиях (давление и температура) содержатся одинаковые числа молекул».

Этот закон применим для веществ, находящихся только в газообразном состоянии.

### Следствия из закона Авогадро:

**1. Если числа молекул разных газов одинаковы, то при одних и тех же внешних условиях эти газы занимают одинаковые объемы.**

Экспериментально установлено, что любой газ химическим количеством 1 моль, содержащий  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул, при нормальных условиях (н. у.) температуре  $0^\circ\text{C}$  и давлении 101,325 кПа занимает объем, равный  $22,4 \text{ дм}^3$ . Этот объем, отнесенный к количеству газа, равному 1 моль, называется *молярным объемом газа* при н. у. и обозначается символом  $V_M^0$ :

$$V_M^0 = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Следует помнить, что существует также понятие «*молярный объем смеси газов*». Эта величина обозначается  $V_M^0$  газ. смеси и представляет собой объем смеси газов, сумма химических количеств которых равна 1 моль. Как и молярный объем индивидуального газа,  $V_M^0$  газ. смеси равен  $22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$ .

Понятию «молярный объем газовой смеси» соответствует понятие «**средняя молярная масса газовой смеси**». Эта величина обозначается  $\bar{M}$  газ. смеси и численно равна отношению массы данной смеси к сумме химических количеств всех находящихся в ней газов:

$$\bar{M}_{\text{газ. смеси}} = \frac{m(\text{смеси})}{n_1 + n_2 + \dots + n_n}.$$

*Физический смысл средней молярной массы газовой смеси:* она численно равна массе смеси, в которой общее химическое количество газов равно 1 моль.

**2. Плотность газа ( $\rho$ ) – величина, численно равная отношению его молярной массы к молярному объему при н. у.**

Единицы плотности газов – г/дм<sup>3</sup>, кг/м<sup>3</sup> и т. п. Например, плотность кислорода при н. у. равна:

$$\rho(\text{O}_2) = \frac{M(\text{O}_2)}{V_M^0} = \frac{32 \text{ г/моль}}{22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}} = 1,43 \text{ г/дм}^3.$$

*Физический смысл плотности газа* в том, что она численно равна массе газа объемом 1 дм<sup>3</sup> (н. у.).

Существует также понятие «**плотность газовой смеси**». Эта величина обозначается  $\rho_{\text{см}}$  и рассчитывается по формуле:

$$\rho_{\text{см}} = \frac{\overline{M}_{\text{см}}}{V_M^0}.$$

**3. Относительная плотность газа X по газу Y ( $D_{X/Y}$ )** – величина, численно равная отношению молярных масс этих газов:

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

Относительная плотность одного газа по другому – величина безразмерная.

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

Наиболее часто при решении задач используются значения относительных плотностей газов по водороду и по воздуху, которые рассчитываются по формулам:

$$D_{X/H_2} = \frac{M(X)}{M(H_2)} \text{ и } D_{X/\text{возд}} = \frac{M(X)}{M_{\text{возд}}} = \frac{M(X) \text{ г/моль}}{29 \text{ г/моль}}.$$

**4. Стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций между газами пропорциональны объемам данных газов.**

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

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

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

Математическое выражение закона:

$$p_{\text{см}} = p_1 + p_2 + \dots + p_n,$$

где  $p_{\text{см}}$  – общее давление газовой смеси;

$p_1, p_2, p_n$  – парциальные давления каждого из газов смеси.

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

При решении задач с использованием данного закона необходимо помнить, что парциальное давление данного газа прямо пропорционально его объемной ( $\phi$ ) или мольной ( $\chi$ ) доле в газовой смеси:

$$p_1 = \phi_1 \cdot p_{\text{см}} \text{ или } p_1 = \chi_1 \cdot p_{\text{см}}$$

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

Математическое выражение данного закона:

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

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы газа при давлениях  $p_1$  и  $p_2$ .

При решении задач этот закон используется для расчета объема газа  $V_2$  при давлении  $p_2$ , если известен объем газа  $V_1$  при давлении  $p_1$ :

$$V_2 = \frac{p_1 \cdot V_1}{p_2}.$$

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

Математическое выражение данного закона:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{const}.$$

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

При решении задач этот закон используется для расчета значения объема газа  $V_2$  при температуре  $T_2$ , если известно значение объема газа  $V_1$  при температуре  $T_1$ :

$$V_2 = \frac{T_2 \cdot V_1}{T_1}.$$

Необходимо помнить, что абсолютная температура ( $T$ ) связана с температурой ( $t$ ) соотношением:  $T = t + 273$ .

**Объединенный газовый закон (уравнение Клапейрона):** *«Произведение давления данной порции газа на его объем, отнесенное к абсолютной температуре газа, есть величина постоянная».*

Математическое выражение закона:

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

где  $V_1$  – объем газа при давлении  $p_1$  и температуре  $T_1$ ;

$V_2$  – объем газа при давлении  $p_2$  и температуре  $T_2$ .

При решении задач данное уравнение часто используется для расчета объема газа ( $V_0$ ) при нормальных условиях ( $p_0, T_0$ ), если известно значение объема ( $V_1$ ) при других условиях ( $p_1, T_1$ ):

$$\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{p_1 \cdot V_1}{T_1},$$

откуда следует, что

$$V_0 = \frac{T_0 \cdot p_1 \cdot V_1}{p_0 \cdot T_1}.$$

### Уравнение Клапейрона – Менделеева.

Если же количество газа равно  $n$  моль, то:

$$pV = nRT.$$

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

$$pV = \frac{m}{M} RT.$$

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

## 1.4. Эквивалент. Закон эквивалентов

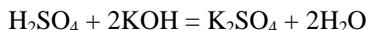
Введение в химию понятия «эквивалент» позволило сформулировать закон эквивалентов: вещества друг с другом взаимодействуют в строго пропорциональных соотношениях.

**Химический эквивалент вещества**  $\left(\frac{1}{z^*}(X)\right)$  – реальная или условная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции соответствует одному катиону водорода, а в окислительно-восстановительной реакции – одному электрону.

Число  $z^*$  – число эквивалентности, равное числу ионов водорода (в кислотно-основной реакции) или числу электронов (в окислительно-восстановительной реакции), которое соответствует одной формульной единице данного вещества.

Число  $f_{\text{эkv}} = \frac{1}{z^*}$  – фактор эквивалентности. Оно показывает, какая часть формульной единицы вещества (половина, треть, четверть и т. д.) соответствует одному катиону  $\text{H}^+$  в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

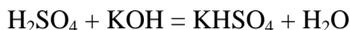
Необходимо помнить, что химический эквивалент одного и того же вещества может быть различным в зависимости от характера реакций. Например, при образовании средней соли:



в каждой молекуле серной кислоты на металл замещаются 2 иона  $\text{H}^+$  ( $z^* = 2$ ), поэтому в данном случае эквивалентом серной кислоты является половина ее молекулы, т. е.

$$\frac{1}{z^*}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

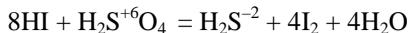
В то же время при образовании кислой соли:



в каждой молекуле кислоты замещается только один ион водорода ( $z^* = 1$ ), и поэтому ее эквивалентом является целая молекула  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

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

В окислительно-восстановительных реакциях, в которых  $\text{H}_2\text{SO}_4$  играет роль *только окислителя*, эквивалент кислоты определяется числом электронов, принятых одной ее молекулой. Например, при взаимодействии концентрированной серной кислоты с иодоводородом:



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

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

**Химическое количество эквивалентов вещества**  $n\left(\frac{1}{z^*}(X)\right)$  – величина, равная отношению числа эквивалентов данного вещества X к постоянной Авогадро:

$$n\left[\frac{1}{z^*}(X)\right] = \frac{N\left[\frac{1}{z^*}(X)\right]}{N_A}$$

Единица химического количества эквивалентов – моль. Химическое количество вещества X и соответствующее ему химическое количество эквивалентов вещества X связаны соотношением:

$$n\left[\frac{1}{z^*}(X)\right] = n(X) \cdot z^*$$

*Физический смысл химического количества эквивалентов:* оно показывает, во сколько раз число эквивалентов вещества в данной его порции больше числа Авогадро.

**Молярная масса эквивалентов вещества**  $M\left(\frac{1}{z^*}(X)\right)$  – величина, численно равная отношению массы данного вещества X к соответствующему химическому количеству его эквивалентов:

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

Единицы молярной массы эквивалентов – г/моль, кг/моль.

Молярная масса эквивалентов и молярная масса вещества X связаны соотношением:

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

*Физический смысл молярной массы эквивалентов:* она численно равна массе вещества, которой соответствует химическое количество эквивалентов, равное 1 моль.

**Молярный объем эквивалентов газа при н. у.**  $V_M^0\left(\frac{1}{z^*}(X)\right)$  – величина, численно равная отношению объема данного газа при н. у. к соответствующему химическому количеству его эквивалентов:

$$V_M^0\left[\frac{1}{z^*}(X)\right] = \frac{V^0(X)}{n\left[\frac{1}{z^*}(X)\right]}$$

Единицы молярного объема эквивалентов газов – дм<sup>3</sup>/моль, м<sup>3</sup>/моль.

При н. у. молярный объем эквивалентов газа X и его молярный объем связаны соотношением:

$$V_M^0\left[\frac{1}{z^*}(X)\right] = \frac{V^0(X)}{z^*} = \frac{22,4 \text{ дм}^3 / \text{моль}}{z^*}.$$

*Физический смысл молярного объема эквивалентов газа X при н. у.:* он численно равен объему газа X при н. у., если химическое количество его эквивалентов равно 1 моль.

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

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

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

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

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

Соответствующие химические количества эквивалентов веществ  $n\left(\frac{1}{z^*}(A)\right)$  и  $n\left(\frac{1}{z^*}(B)\right)$  выражаются через величины, указанные в условии задачи (масса или объем). Например, если в условии задачи приводятся значения массы вещества A и объема (н. у.) газа B, то выражение закона эквивалентов в этом случае будет иметь вид:

$$\frac{m(A)}{M\left[\frac{1}{z^*}(A)\right]} = \frac{V(B)}{V_M^0\left[\frac{1}{z^*}(B)\right]}.$$

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

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

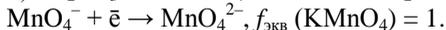
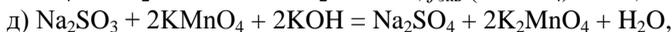
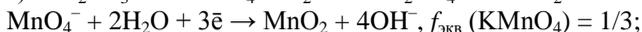
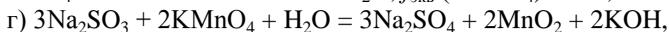
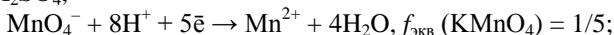
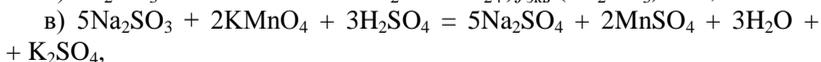
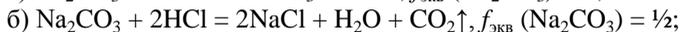
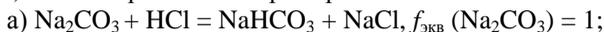
Последнее равенство, переписанное в виде:

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

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

При решении задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона: отношения масс веществ, вступивших в реакцию, прямо пропорционально отношению молярных масс их эквивалентов.

Фактор эквивалентности одного и того же вещества может иметь разные значения в разных реакциях ( $f_{\text{ЭКВ}} = 1/z$  – *фактор эквивалентности*). Рассмотрим это на примере:



Для вычисления объема моля эквивалентов ( $V_{\text{ЭКВ}}$ ) газов необходимо знать число молей эквивалентов в одном моле газа. Так,  $M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}) = 1$  г/моль, что в два раза меньше массы моля, следовательно, объем моля эквивалентов водорода в два раза меньше объема моля, т. е.  $V_{\text{ЭКВ}} = 22,4/2 = 11,2$  дм<sup>3</sup>. Аналогично,  $M_{\text{ЭКВ}}(\text{O}_2) = M(\text{O}_2) \cdot 1/4 = 32/4 = 8$  г/моль, отсюда объем одного моля эквивалентов кислорода в четыре раза меньше его молярного объема, т. е.  $V_{\text{ЭКВ}}(\text{O}_2) = 22,4/4 = 5,6$  дм<sup>3</sup>. Молярные объемы эквивалентов газов:

$$V_{\text{экв}}(\frac{1}{2} \text{H}_2) = 11,2 \text{ дм}^3/\text{моль};$$

$$V_{\text{экв}}(\frac{1}{4} \text{O}_2) = 5,6 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Суть закона эквивалентов заключается в том, что вещества взаимодействуют друг с другом в эквивалентных соотношениях. Иными словами, массы веществ  $m$ , реагирующих друг с другом или получающихся в результате реакции, пропорциональны молярным массам их эквивалентов  $M_{\text{экв}}$ :  $m_1/m_2 = M_{\text{экв}1}/M_{\text{экв}2}$ .

## Лекция 2. СТРОЕНИЕ АТОМОВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

- 2.1. Распространенность и происхождение химических элементов.
- 2.2. Квантовые числа.
- 2.3. Правила заполнения атомных орбиталей и подуровней.
- 2.4. Периодический закон и свойства элементов.

### 2.1. Распространенность и происхождение химических элементов

Ученые объясняют возникновение химических элементов теорией Большого Взрыва. Согласно ей, Вселенная образовалась после Большого Взрыва огромного огненного шара, который разбросал во всех направлениях частицы материи и потоки энергии. Если во Вселенной самые распространенные химические элементы – это водород и гелий, то на планете Земля – это кислород и кремний.

Из всего числа известных химических элементов, на Земле найдено 88 таких элементов, среди которых самыми распространенными в земной коре являются кислород (49,4 %), кремний (25,8 %), также алюминий (7,5 %), железо, калий и другие химические элементы, встречаемые в природе. На эти элементы приходится 99 % массы всей Земной оболочки.

Состав элементов в Земной коре отличается от элементов, находящихся в мантии и ядре. Так, ядро Земли состоит в основном из железа и никеля, а поверхность Земли насыщена кислородом.

В основе бесконечного разнообразия мироздания лежит набор фундаментальных частиц, взаимодействие между которыми приводит сначала к существованию адронов и атомных ядер, затем к миру атомов и молекул, бесчисленные соединения которых формируют многообразие минералов и органических структур, а бесконечное образование атомов и молекул создает все многообразие макроструктур Вселенной.

Элементарными частицами называют мельчайшие элементы материи. Всего вместе с античастицами открыто более 350 элементарных частиц. Из них стабильны фотон, все виды нейтрино, электрон, протон и их античастицы.

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, т. е. химическую связь между атомами.

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

Было экспериментально доказано (Э. Резерфорд, 1911), 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 –  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл = 1 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

Электрон имеет свойства частицы и волны. Отсюда границы атома также расплывчаты, а величины ионных и атомных радиусов условны. Электрон имеет отрицательный электрический заряд, принятый за

единицу отрицательного количества электричества. Электроны движутся вокруг ядер атомов, образуя электронные оболочки, которые определяют электрические, оптические и химические свойства атомов и молекул. В основном электроны внешнего слоя принимают участие в образовании химических связей и установлении валентности, распределяясь по подоболочкам.

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



## 2.2. Квантовые числа

Состояние электрона в атоме описывают четыре квантовых числа, которые характеризуют энергию электрона, форму электронного облака, его ориентацию в пространстве и его спин (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Характеристика состояния электрона в атоме

При переходе атома из одного состояния в другое происходит перестройка электронного облака, т. е. 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).

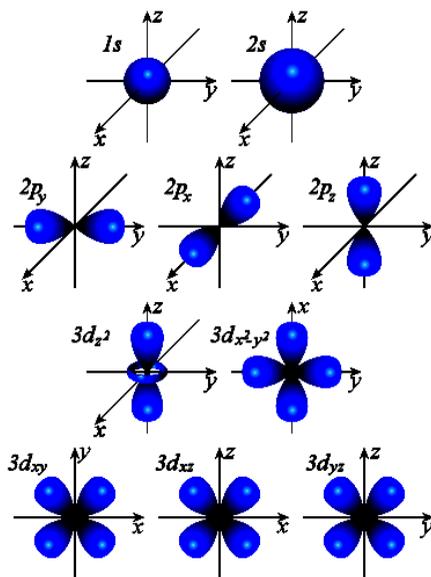


Рис. 2.2. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах

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  $n = l$  возможен только один подуровень с  $l = 0$ , для  $n = 2$  – два с  $l = 0$  и  $l = 1$  и т. д. (табл. 2.2).

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	$4s, 4p, 4d, 4f$

Состояние электрона в атоме обозначают цифрами и буквами. Например, электрон, у которого  $n = l$  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.

### 2.3. 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 орбиталям 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

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \leq 3d < 4p < 5s \leq 4d < 5p < 6s \leq 4f \leq 5d < 6p < 7s \leq 5f \leq 6d < 7p.$$

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

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

**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 ее 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.

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

**Второе правило.** 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, так как правила Клечковского, принцип Паули и правила Гунда иногда нарушаются.

## 2.4. 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 химиче-

ской 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 определенное число элементов происходит как бы возврат к определенной 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 –  $\text{ЭO}$ , в III группе –  $\text{Э}_2\text{O}_3$  и т. д. Наибольшая валентность элементов каждой группы в их кислородных соединениях равна номеру группы.

**Радиус атома** – это расстояние от центра ядра до внешней электронной оболочки. 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 большому 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:



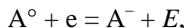
где  $A^\circ$  – нейтральный атом;

$A^+$  – 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 **сродством к электрону**:



где  $A^\circ$  – нейтральный атом;

$A^-$  – отрицательно заряженный ион;

$e$  – электрон;

$E (E_{\text{срод}})$  – сродство атома к электрону.

Сродство к электрону наиболее велико у галогенов и элементов подгруппы кислорода.

Существует величина, называемая электроотрицательностью (ЭО), 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  $E$  – сродство к электрону. Базируясь на энергетических характеристиках процессов присоединения электрона к нейтральному атому и его отдачи, ЭО является обобщенной характеристикой, позволяющей более строго количественно описать свойства атомов элементов. Наименьшие значения ЭО имеют атомы щелочных

металлов, наибольшие – атомы галогенов и благородных газов. Обычно используют шкалу относительных электроотрицательностей ОЭО по Л. Поллингу, в которой ЭО (Li) равна 1, а ЭО (F) принята равной 4. Существует также шкала ЭО 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), сродство к электрону и электроотрицательность измеряются обычно в электрон-вольтах (эВ) или в килокалориях (1 ккал = 4,1840 кДж),  $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 23060 \text{ кал/моль} = 96,48 \text{ кДж/моль}$ .

**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 3-го периода:



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:  $\text{Be}(\text{OH})_2$  является амфотерным соединением,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  – сильным основанием.

В группах электроотрицательных элементов нарастает сила бескислородных кислот:  $\text{H}_2\text{O}$  – амфолит,  $\text{H}_2\text{Te}$  – довольно сильная кислота.

**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 3-м 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 II группе (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) самым сильным восстановителем является барий, в VII группе (F, Cl, Br, I) самый слабый окислитель – иод. Способность к комплексообразованию изменя-

ется по периодам и группам, подчиняясь сложным периодическим закономерностям.

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

### **Лекция 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ**

- 3.1. Сущность химической связи.
- 3.2. Перекрывание атомных орбиталей.
- 3.3. Механизмы образования ковалентных связей.
- 3.4. Гибридизация атомных орбиталей.

#### **3.1. 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 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 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 определенными ориентациями атомных орбиталей (АО) в пространстве.

По мере изучения свойств веществ возникла 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 насыщаемость: 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 должны быть объяснены 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:  $\text{H}_2 = 2\text{H}$ ,  $\Delta H^0 = E_{\text{H-H}} = 432$  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.

### 3.2. Перекрывание атомных орбиталей

При описании электронного строения химической частицы электроны, в том числе и обобществленные, относят к отдельным атомам и их состояния описывают атомными орбиталями. Перекрываемые орбитали должны иметь одинаковую симметрию относительно межъядерной оси.

Перекрывание атомных орбиталей вдоль линии, связывающей ядра атомов, приводит к образованию  $\sigma$ -связей (рис. 3.1). Между двумя атомами в химической частице возможна только одна  $\sigma$ -связь.

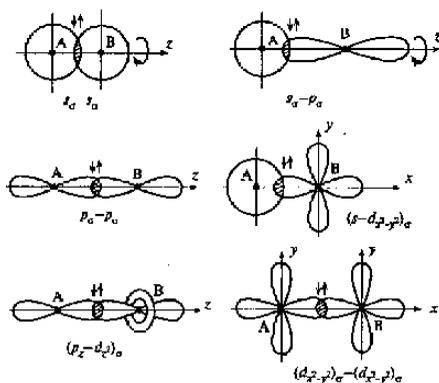


Рис. 3.1. Образование  $\sigma$ -связей

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. 3.2).

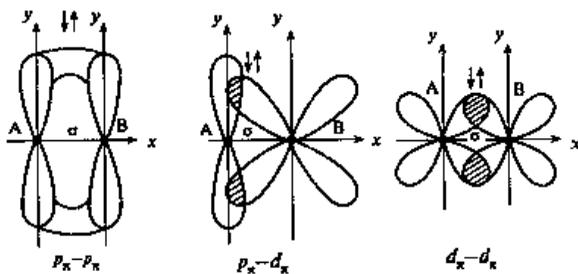


Рис. 3.2. Образование  $\pi$ -связей

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 ча-

стицы 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 ( $\sigma + \pi + \pi$ )
$F-F$	$O=O$	$N \equiv N$

Помимо  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, возможно образование еще одного вида связи –  $\delta$ -связи (рис. 3.3):

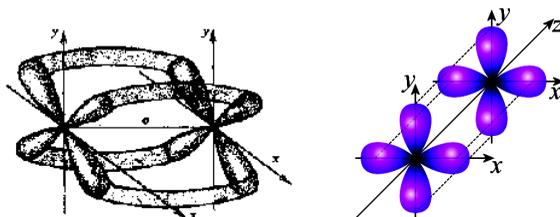


Рис. 3.3. Образование  $\delta$ -связи

Обычно такая связь образуется после образования атомами  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей при наличии у атомов  $d$ - и  $f$ -орбиталей путем перекрывания их «лепестков» сразу в четырех местах. В результате кратность связи может возрасти до 4–5. Например, в октахлоридиренат(III)-ионе  $[Re_2Cl_8]^{2-}$  между атомами рения образуются четыре связи.

### 3.3. 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 не является абсолютной константой элемента и 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 учетом приблизительности диапазонов значений  $\Delta\chi$  это можно представить в виде схемы:

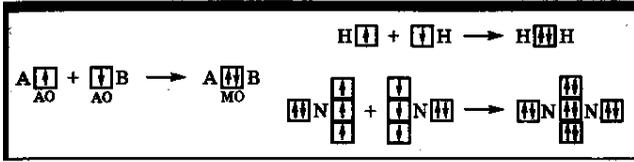


Различают несколько механизмов образования ковалентной связи: обменный (равноценный), донорно-акцепторный, дативный.

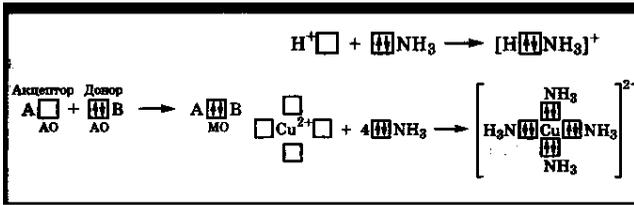
При использовании обменного механизма образование связи рассматривается как результат спаривания спинов свободных электронов атомов. При этом осуществляется перекрывание двух атомных орбиталей соседних атомов, каждая из которых занята одним электроном. Таким образом, каждый из связываемых атомов выделяет 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 орбитальными 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



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 *p*-орбиталь бора (акцептора электронной пары) в молекуле  $\text{BF}_3$  перекрывается с *p*-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 *p*-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.

### 3.4. 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 электронных облаков 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 C–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. 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. 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.

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 (рис. 3.4).

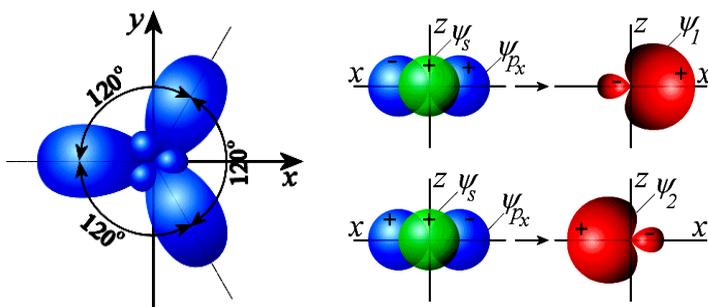


Рис. 3.4. Гибридные орбитали

### Типы гибридизации

Тип гибридизации	Геометрическая форма	Угол между связями	Примеры
$sp$	линейная	$180^\circ$	$\text{BeCl}_2$
$sp^2$	треугольная	$120^\circ$	$\text{BCl}_3$
$sp^3$	тетраэдрическая	$109,5^\circ$	$\text{CH}_4$
$sp^3d$	тригонально-бипирамидальная	$90^\circ; 120^\circ$	$\text{PCl}_5$
$sp^3d^2$	октаэдрическая	$90^\circ$	$\text{SF}_6$

Поэтому тип гибридизации определяет геометрию молекулы или иона (рис. 3.5).

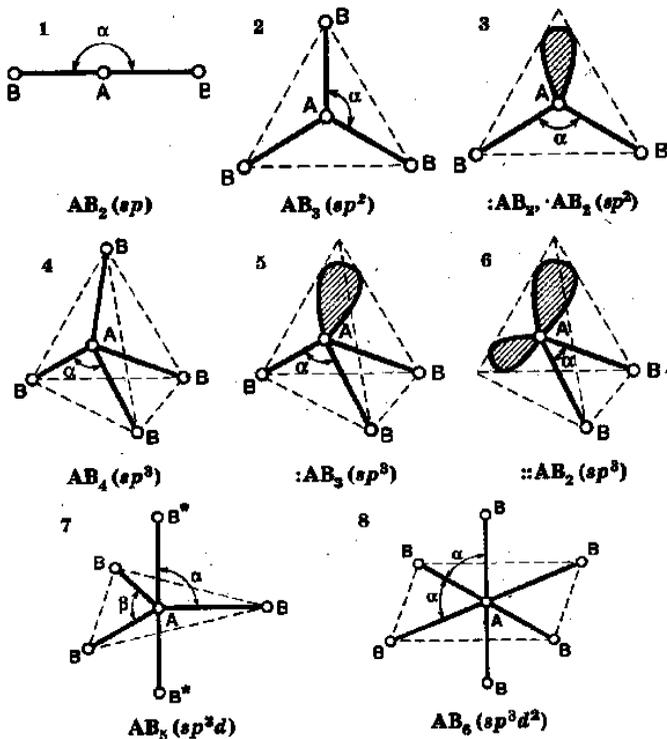


Рис. 3.5. Геометрия молекул по типу гибридизации

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. 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  $104,5^\circ$ .

Идеальная ковалентная связь существует лишь в частицах, состоящих из одинаковых атомов ( $H_2$ ,  $N_2$  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 электронов). 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  $NH_3$  и  $NF_3$  имеют тетраэдрическую геометрию с учетом неподеленной пары электронов.

Степени ионности связей азот – водород и азот – фтор составляют 15 и 19 % соответственно, а их длины – 101 и 137 нм соответственно. Исходя из этого, можно было бы сделать вывод о большем дипольном моменте  $NF_3$ . 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, полное описание геометрии) молекул простыми СВС и необходимость использования в связи с этим искусственных схем.
3. Преувеличение роли локализованных связей.

## Лекция 4. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

- 4.1. Основные понятия.
- 4.2. Закон действующих масс и кинетическое уравнение.
- 4.3. Кинетическая классификация химических реакций.
- 4.4. Факторы, влияющие на скорость реакции.
- 4.5. Химическое равновесие.

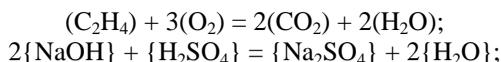
### 4.1. Основные понятия

Химические и биохимические реакции – это химическая форма движения материи, которая проявляется в превращении одних веществ в другие. 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.

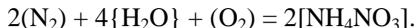
**Химическая кинетика** – это область химии, которая изучает механизм, скорость и закономерности протекания химических реакций во времени. Существуют 2 типа реакций:

- *гомогенные* – исходные вещества и продукты реакции находятся в одной фазе (нет поверхности раздела между реагентами). Реакция идет во всем объеме системы.



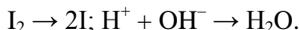
обозначения фазовых состояний: ( ) – газ, { } – жидкость, [ ] – твердое вещество;

- *гетерогенные* – происходят с веществами в различных фазовых состояниях. Реакция идет на границе раздела фаз:



Различают элементарные и сложные химические процессы.

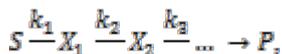
Элементарные (простые) реакции протекают в одну стадию и описываются одним химическим уравнением



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).

По механизму протекания реакции можно разделить на несколько типов.

*Последовательными реакциями* называют сложные реакции, в каждой из которых продукт ( $X_1$ ) первой элементарной стадии вступает в реакцию с продуктом второй стадии, продукт ( $X_2$ ) второй стадии вступает в третью и т. д., пока не образуется конечный продукт:



где  $S$  – субстрат (исходный реагент);

$k_1, k_2, k_3 \dots$  – константа скорости 1, 2 и т. д. стадий реакции;

$P$  – конечный продукт.

Стадии последовательных реакций протекают с различной скоростью. Стадия, константа скорости которой минимальна, называется лимитирующей. Она определяет кинетическую закономерность реакции в целом. Вещества, образующиеся в промежуточных стадиях, называются промежуточными продуктами или интермедиатами, которые являются субстратами последующих стадий. Если интермедиат медленно образуется и быстро распадается, то его концентрация в течение длительного времени не изменяется. Практически все процессы метаболизма являются последовательными реакциями (например, метаболизм глюкозы).

*Параллельными реакциями* называют реакции, имеющие одни и те же исходные реагенты, которым соответствуют различные продукты. Скорость параллельных реакций равна сумме скоростей отдельных реакций. Это правило применимо и для бимолекулярных параллельных химических реакций.

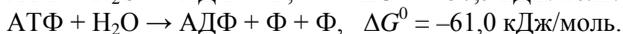
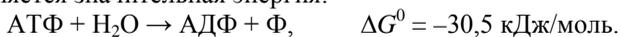
*Последовательно-параллельными реакциями* называют реакции, имеющие одни и те же исходные реагенты, которые могут реагировать по двум путям (механизмам) и более, в том числе с разным количеством промежуточных стадий. Данный случай лежит в основе явления *катализа*, когда интермедиат одного из путей будет способствовать увеличению скорости других путей.

*Конкурирующими реакциями* называют сложные реакции, в которых одно и то же вещество  $A$  одновременно взаимодействует с одним

или несколькими реагентами  $B_1, B_2$  и т. д., участвует в одновременно протекающих реакциях:  $A + B_1 \rightarrow X_1$ ;  $A + B_2 \rightarrow X_2$ . Эти реакции конкурируют друг с другом за реагент  $A$ .

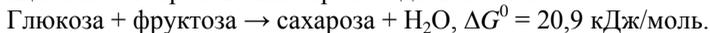
*Сопряженными реакциями* называют сложные реакции, в которых одна реакция протекает только в присутствии другой. В сопряженных реакциях промежуточное вещество служит связывающим звеном между первичным и вторичным процессами и обуславливает протекание обоих.

Живая клетка для своего существования нуждается в энергии. Универсальным источником энергии в живых организмах является аденозинтрифосфорная кислота (АТФ). Это соединение выполняет функцию аккумулятора энергии, так как при его взаимодействии с водой, т. е. гидролизе, образуются аденозиндифосфорная (АДФ) и фосфорная (Ф) кислоты и выделяется энергия. Поэтому АТФ называется *макроэргическим соединением*, а разрывающаяся при его гидролизе связь P–O–P – макроэргической. *Макроэргической связью* называется химическая связь, при разрыве которой в результате реакции гидролиза выделяется значительная энергия:



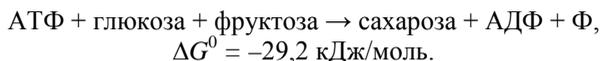
Как известно, разрыв любой связи (в том числе и макроэргической) всегда требует затраты энергии. В случае же гидролиза АТФ, кроме процесса разрыва связи между фосфатными группами, для которого  $\Delta G^0 > 0$ , происходят процессы гидратации, изомеризации и нейтрализации продуктов, образующихся при гидролизе. В результате всех этих процессов суммарное изменение энергии Гиббса имеет отрицательное значение. Следовательно, макроэргическим является не разрыв связи, а энергетический результат ее гидролиза.

Для того чтобы в живых системах протекали эндэргонические реакции ( $\Delta G^0 > 0$ ), необходимо, чтобы они были сопряжены с экзэргоническими реакциями ( $\Delta G^0 < 0$ ). Такое сопряжение возможно, если обе реакции имеют какое-либо общее промежуточное соединение, и на всех стадиях сопряженных реакций суммарный процесс характеризуется отрицательным значением изменения энергии Гиббса ( $\sum \Delta G^0_{\text{сопр.р}} < 0$ ). Например, синтез сахарозы является эндэргонической реакцией и самопроизвольно происходить не может:



Однако сопряжение этой реакции с экзэргонической реакцией гидролиза АТФ, сопровождающееся образованием общего промежуточ-

ного соединения глюкозо-1-фосфата, приводит к тому, что суммарный процесс имеет  $\sum \Delta G^0 < 0$ :

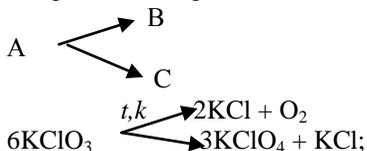


*Цепными реакциями* называют химические и ядерные реакции, в которых появление активной частицы (свободного радикала или атома в химических, нейтрона в ядерных процессах) вызывает большое число (цепь) последовательных превращений неактивных молекул или ядер. Цепные реакции распространены в химии. По цепному механизму протекают многие фотохимические реакции, процессы окисления (горение, взрыв), полимеризации, крекинга. Теория цепных реакций разработана академиком Н. Н. Семеновым, С. Н. Хиншельвудом (Англия) и др. Основными стадиями цепных реакций являются: зарождение (инициация), продолжение (элонгация) и обрыв цепи (терминация). Различают два типа цепных реакций: реакции с неразветвленными и с разветвленными цепями. Особенность цепных реакций состоит в том, что один первичный акт активации приводит к превращению огромного числа молекул исходных веществ. Биохимические реакции свободно-радикального окисления являются цепными.

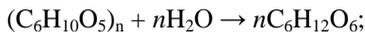
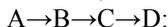
*Периодическими (автоколебательными) реакциями* называют сложные многостадийные автокаталитические реакции с участием нескольких веществ, в которых происходит периодическое колебание концентраций окисленной и восстановленной форм. Колебательные реакции открыты Б. П. Белоусовым, исследованы А. М. Жаботинским и др. Частота и форма колебаний зависят от концентраций исходных веществ, кислотности, температуры. Примером таких реакций может являться взаимодействие броммалоновой кислоты с броматом калия в кислой среде, катализатором служит соль церия(III). Периодические реакции имеют большое значение для биологических объектов, где реакции подобного рода широко распространены.

Классификация сложных реакций:

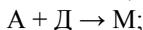
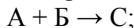
- параллельные реакции:



• последовательные реакции – протекают через ряд последовательных стадий;



• сопряженные реакции – всегда протекают одновременно:



• обратимые реакции – определяются разностью скоростей прямой и обратной реакции:



• цепные реакции.

Механизм реакции – совокупность последовательных отдельных элементарных стадий, из которых складывается процесс. Механизм реакции в сложных процессах считается самым трудоемким.

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:

$$v = \pm(C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) = \pm\Delta C / \Delta t, \text{ моль/л}\cdot\text{с}.$$

Средняя скорость гетерогенной реакции – это изменение концентрации (химического количества) реагирующих веществ в единицу времени на единицу площади:

$$v = \pm(n_2 - n_1) / ((t_2 - t_1) \cdot S) = \pm\Delta n / (\Delta t \cdot S), \text{ моль/с}\cdot\text{м}^2.$$

Более точно химическую реакцию характеризует мгновенная или истинная скорость, которая определяется как тангенс угла наклона касательной в любой точке кривой скорости реакции. Истинную скорость реакции можно определить графически, проведя касательную к кинетической кривой (рис. 4.1):

$$\pm \partial c / \partial \tau = \text{tg } \alpha$$

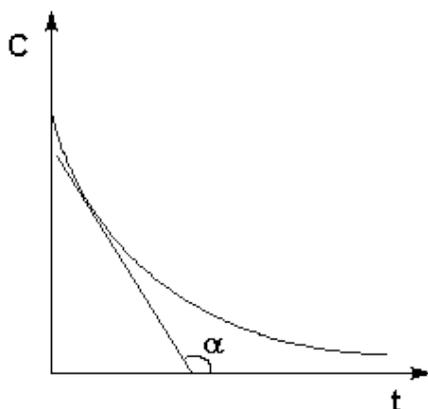


Рис. 4.1. Графическое определение  $V_{\text{ист}}$

#### 4.2. Закон действующих масс и кинетическое уравнение

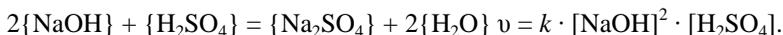
Скорость реакции определяется концентрацией и природой реагирующих веществ, которые находятся в виде раствора. На основе обширного экспериментального материала сформулирован основной закон химической кинетики – закон действующих масс, устанавливающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ: скорость химической реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ с учетом их коэффициентов в виде степени.

В общем виде скорость реакции  $aA + bB + cC + \dots = fF + \dots$  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 реагирующих веществ, температуры, катализатора, но не зависит от их концентраций и давления. Кинетическое уравнение описывает скорость конкретной реакции и для конкретных веществ.

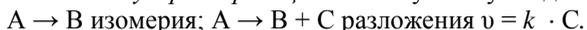


В гетерогенных процессах в кинетическом уравнении не указывается концентрация твердого вещества.  $[\text{C}] + (\text{O}_2) \rightarrow (\text{CO}_2) \quad v = k \cdot [\text{O}_2]$ .

### 4.3. Кинетическая классификация химических реакций

*Молекулярность реакции* определяется числом молекул, которые одновременно взаимодействуют между собой в элементарной стадии.

*Мономолекулярные реакции.* В них участвует один вид молекул:



*Бимолекулярные реакции* происходят за счет взаимодействия 2 частиц.



*Тримолекулярные реакции.* В них участвуют сразу три молекулы, характерные 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 ее молекулярности.

Реакции 1-го порядка рассчитываются по уравнению:

$$k = (2,303 / \tau) \cdot \lg(a / (a - x));$$

период полураспада  $\tau = 0,693 / k.$

Реакции 2-го порядка – по уравнению:

$$k = (2,303 / \tau(a - b)) \cdot \lg((a - x) \cdot b / (b - x) \cdot a).$$

### 4.4. 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 газа;

- природа веществ;
- температура (в реакцию между собой вступают только активные молекулы, которые обладают дополнительной энергией – энергией активации).

Для того чтобы совершился элементарный акт химического взаимодействия, реагирующие частицы должны столкнуться друг с другом. Однако не каждое столкновение приводит к химическому взаимодействию. Последнее происходит в том случае, когда частицы приближаются на расстояния, при которых возможно перераспределение электронной плотности и возникновение новых химических связей. Взаимодействующие частицы должны обладать энергией, достаточной для преодоления сил отталкивания, возникающих между их электронными оболочками.

*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. Активные молекулы  $A_2$  и  $B_2$  при столкновении объединяются в промежуточный активный комплекс  $A_2...B_2$  с ослаблением, а затем и разрывом связей  $A-A$  и  $B-B$  и упрочнением связей  $A-B$ .

Реакции характеризуются различными величинами энергии активации ( $E_{\text{акт}}$ ). В большинстве случаев энергия активации химических реакций между нейтральными молекулами составляет от 80 до 240 кДж/моль. Для биохимических процессов значения  $E_{\text{акт}}$  зачастую ниже – до 20 кДж/моль. Это объясняется тем, что абсолютное большинство биохимических процессов протекает через стадию фермент-субстратных комплексов. Энергетические барьеры ограничивают протекание реакции. Благодаря этому в принципе возможные реакции практически всегда не протекают или замедляются. Реакции с энергией активации выше 120 кДж/моль настолько медленны, что их протекание трудно заметить. Для осуществления реакции молекулы при столкновении должны быть определенным образом ориентированы и обладать достаточной энергией.

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, ко-

торый показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на 10 °С. Правило Вант-Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции.

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 преодолет 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:

$$E = 2,3 R (T_1 \cdot T_2) / (T_1 - T_2) \cdot \lg K_{T_1} / K_{T_2}.$$

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. Катализатор после разрушения активированного комплекса не входит в состав продуктов реакции, поэтому общее уравнение процесса остается прежним. Катализ – реакция с участием катализатора.

*Особенности катализатора:*

- используются небольшие количества;
- специфичность;
- вне органических реакций катализатор всегда остается неизменным, а в биохимических реакциях частично разрушается.

Сущность катализатора: катализатор с веществом образует комплекс или систему, которая обладает меньшей  $E_{\text{акт}}$ , в результате чего и увеличивается число активных молекул. Если реакция  $B + A \rightarrow AB$  протекает с малой скоростью, то можно подобрать вещество К, которое с одним из реагентов образует активированный комплекс, взаимодействующий в свою очередь с другим реагентом.

По фазовому взаимодействию катализатора и субстрата различают:

- **гомогенный** – идет во всем объеме системы; теория промежуточных стадий;

- **гетерогенный** – идет на границе фаз или на активных центрах катализатора; обычно используют твердые катализаторы.

*Механизм действия катализатора объясняет:*

*адсорбционная теория:* молекулы сгущаются на поверхности катализатора, и в этом месте создается 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 определенном геометрическом соответствии. В центре геометрического соответствия идет 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.

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

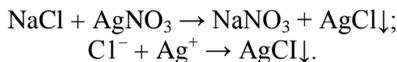
взаимодействий закрывают или инактивируют активный центр ферментов. При обратимом ингибировании ингибитор находится в равновесии с ферментом и его действие можно устранить с помощью антагонистов или избытка субстрата. При необратимом торможении ингибитор, обладающий структурным сходством с субстратом, 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.

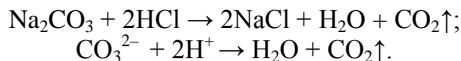
#### 4.5. Химическое равновесие

Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные вещества, называются необратимыми. Среди них выделяют несколько типов:

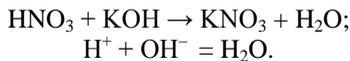
1. Реакции двойного обмена с образованием малорастворимого вещества:



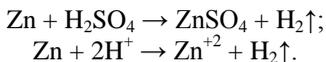
2. Реакции с образованием газообразных веществ:



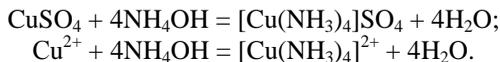
3. Реакции с образованием малодиссоциирующих веществ:



4. Ионные реакции окисления – восстановления:



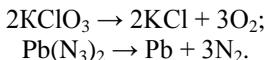
5. Реакции, приводящие к образованию комплексных соединений:



6. Реакции с выделением большого количества энергии:



Примеры совершенно необратимых процессов:

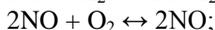
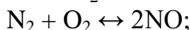
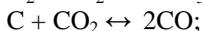
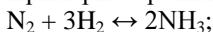


Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия. Химическое равновесие можно определить как такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой.

Химические реакции заключаются во взаимодействии реагентов с образованием продуктов реакции. В действительности, химические реакции протекают и в прямом, и в обратном направлениях.

### ***Реагенты ↔ Продукты***

Примеры обратимых реакций:



Все химические реакции, в принципе, обратимы. Это означает, что в реакционной смеси протекает как взаимодействие реагентов, так и взаимодействие продуктов. В этом смысле различие между реагентами и продуктами условное.

Во всех обратимых реакциях скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции возрастает до тех пор, пока обе скоро-

сти не станут равными и не установится состояние равновесия (рис. 4.2).

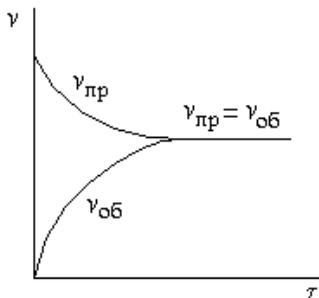


Рис. 4.2. Зависимость скоростей прямой и обратной реакций от времени  $\tau$

Для реакции в общем виде  $mA + nB \leftrightarrow pC + gD$  скорости прямой и обратной реакций описываются следующими кинетическими уравнениями:

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n;$$

$$v_2 = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^g.$$

Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются *равновесными*, обозначаются при помощи квадратных скобок в отличие от неравновесных. В состоянии динамического равновесия  $v_1 = v_2$  — кинетическая концепция равновесия. С течением времени  $v_1$  уменьшается, а  $v_2$  — увеличивается. В некоторый момент они становятся равными.

$$k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^g.$$

Разделив обе части уравнения на  $k_2$ , получим:

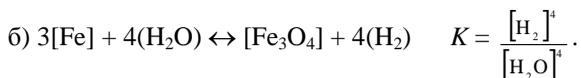
$$K_c = k_1 / k_2 = [C]^p \cdot [D]^g / [A]^m \cdot [B]^n.$$

Этим выражением определяется классическая константа равновесия  $K_c$  обратимого процесса, она равна отношению констант прямой и обратной реакций  $K_c = k_1 / k_2$ .

Константа  $K_c$ , отражающая соотношение концентраций компонентов обратимой реакции в состоянии динамического равновесия, называется **константой равновесия**.

$$K_c = [C]^p \cdot [D]^g / [A]^m \cdot [B]^n.$$

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  $G = -2,303R \cdot T \cdot \lg K_{\text{равн}}$ ).

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).

*Особенности химического равновесия:*

- динамический характер;
- постоянство во времени;
- подвижность;
- равновесие может устанавливаться как за счет продуктов реакции, так и за счет исходных веществ.

$K_c$  показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной, если концентрации каждого из реагирующих веществ равны 1 моль/дм<sup>3</sup>. В этом физический смысл константы равновесия.

Значение константы равновесия характеризуют направленность процесса.

$K > 1$  – в большей степени идет прямая реакция;

$K < 1$  – в большей степени идет обратная реакция;

$K = 1$  – система в равновесии.

Химическое равновесие неустойчиво и легко нарушается. Смещение идет 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 концентраций реагирующих веществ равновесие смещается вправо;
- *давление*: если реакция идет без изменения объема в газообразной системе, то изменение давления не влияет на смещение равновесия; если реакция идет с уменьшением объема 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, так как ускоряет как прямую, так и обратную реакцию. Сокращает время наступления состояния равновесия (рис. 4.3).



Рис. 4.3. Влияние катализатора на химическое равновесие

При биохимических процессах в клетке одновременно протекает множество химических реакций, причем находящиеся в системе вещества являются реагентами или продуктами не одной, а нескольких реакций. В этих случаях говорят о сопряженных реакциях.

Применительно к биосистемам принцип Ле Шателье гласит, что в биосистеме на каждое действие формируется такое же по силе и характеру противодействие, которое уравнивает биологические регуляторные процессы и реакции и формирует сопряженный уровень их неравновесности.

## Лекция 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

- 5.1. Основные понятия.
- 5.2. Классификация окислительно-восстановительных реакций.
- 5.3. Методы составления окислительно-восстановительных реакций.
- 5.4. Факторы, влияющие на протекание реакций.

### 5.1. Основные понятия

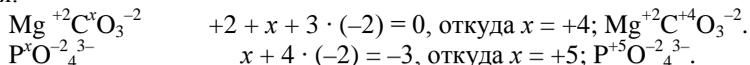
Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) являются реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов реагирующих веществ. В ходе любой ОВР одновременно протекают два процесса – окисления и восстановления, в которых соответственно участвуют восстановитель и окислитель. Окислителями называются 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:



В ходе окислительно-восстановительной реакции окислитель ( $\text{Ox}_1$ ) превращается в сопряженный восстановитель ( $\text{Red}_1$ ), а восстановитель ( $\text{Red}_2$ ) – в сопряженный окислитель ( $\text{Ox}_2$ ).

*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  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{PO}_3^{3-}$ . 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. Например,  $\text{S}^{-2} - 6 \text{e}^- \rightarrow \text{S}^{+4}$ .

*Окислитель* – элемент или частица, которые принимают электроны, понижая свою степень окисления. *Восстановление* – это процесс присоединения электронов. Например,  $N^{+5} + 3e^- \rightarrow N^{+2}$ .

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).

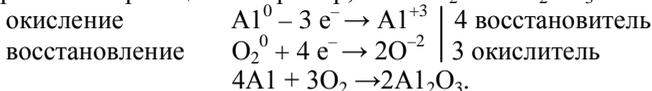
Типичные восстановители:

1. Металлы.
2. Некоторые неметаллы с низкой электроотрицательностью:  $H_2$ , C.
3. Соединения, в которых элемент находится в низшей степени окисления:  $H_2S^{-2}$ ,  $N^{-3}H_3$ ,  $C^{-4}H_4$ ,  $HCl^{-1}$ .

Типичные окислители:

1. Наиболее электроотрицательные неметаллы:  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ .
2. Соединения, в которых элемент находится в высшей степени окисления:  $H_2S^{+6}O_4$ ,  $NN^{+5}O_3$ ,  $KMn^{+7}O_4$ ,  $K_2Cr_2^{+6}O_7$ .

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,  $Al^0 + O_2^0 \rightarrow Al_2^{+3}O_3^{-2}$ .



## 5.2. Классификация окислительно-восстановительных реакций

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  $2KNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 \rightarrow 2NO + I_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$ , окислителем является нитрит калия ( $N^{3+} + e^- \rightarrow N^{2+}$ ), а восстановителем – иодид калия ( $I^- \rightarrow I + e^-$ ). Таким образом, в этом редокс-процессе участвуют две редокс-системы:  $NO_2^-/NO$  и  $I_2/I^-$ . Приведенное уравнение – пример межмолекулярных редокс-реакций, отличительной чертой которых является то, что атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе разных реагентов;

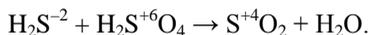
• *внутримолекулярные*, когда окислитель и восстановитель входят в состав одного вещества. Реакция внутримолекулярного окисления – восстановления:  $2\text{KClO}_3 \rightarrow 3\text{O}_2 + 2\text{KCl}$ ;

• *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:



$\text{Cl}_2$  – окислитель и восстановитель;

• *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:



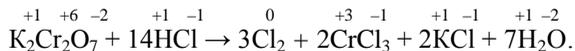
### 5.3. Методы составления окислительно-восстановительных реакций

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 1. Электронные уравнения для реакции:

Определим степени окисления элементов



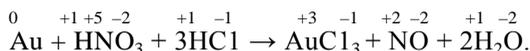
Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления.



$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – окислитель, восстанавливается.  $\text{HCl}$  – восстановитель, окисляется.

Пример 2. Электронные уравнения для реакции:

Определим степени окисления элементов



Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления.

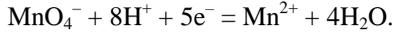
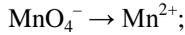


$\text{Au}$  – восстановитель, окисляется.  $\text{HNO}_3$  – окислитель, восстанавливается.

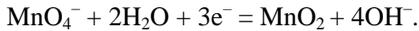
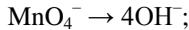
## Электронно-ионный метод или метод полуреакций

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 продуктов реакции и их уравнять по правилам конкретной среды (табл. 5.1).

*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.

Таблица 5.1. **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	pH ≤ 7	H <sub>2</sub> O	2H <sup>+</sup>
Избыток O	pH > 7	2OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O
	pH < 7	2H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O
	pH ≥ 7	H <sub>2</sub> O	2OH <sup>-</sup>

*Пример 1.* Кислая среда:

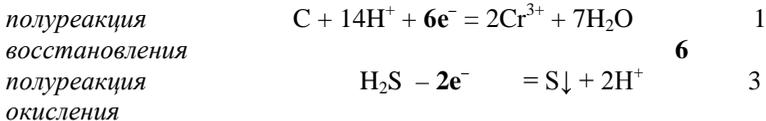


В ионной форме:



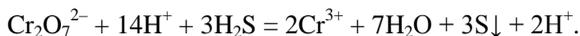
здесь  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – окислитель,  $\text{H}^+$  – кислая среда,  $\text{H}_2\text{S}$  – восстановитель.

Составим электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, подбирая дополнительные множители с учетом правила среды:

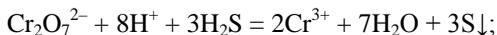


Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

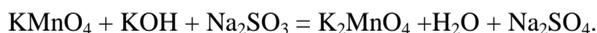
Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты:



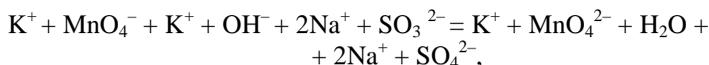
Сократив подобные члены, получим ионное уравнение, по которому составляют молекулярное уравнение:



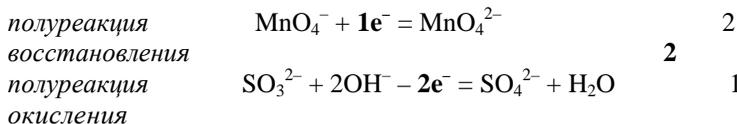
*Пример 2.* Щелочная среда:



В ионной форме:

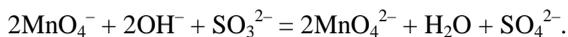


здесь  $\text{MnO}_4^-$  – окислитель,  $\text{OH}^-$  – щелочная среда,  $\text{SO}_3^{2-}$  – восстановитель):

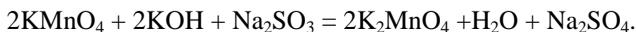


Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

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.  $M(f_{\text{эКВ}(X)X}) = f_{\text{эКВ}(X)} \cdot M_{(X)}$ . 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.

#### 5.4. Факторы, влияющие на протекание реакций

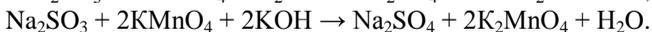
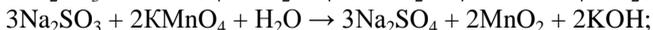
Окислительно-восстановительная реакция протекает в том направлении, в котором осуществляется полуреакция с более высоким значением потенциала. Поэтому факторы, влияющие на величину потенциала, оказывают влияние и на направление протекания ОВР. К таким факторам относятся:

- 1) концентрация потенциалопределяющих 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  $(\text{Mn}^{+7}\text{O}_4)^-$  проявляют в сильноокислой среде, восстанавливаясь до ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , несколько меньшую – в нейтральной, а также в слабоокислой и слабощелочной средах, в которых они восстанавливаются до  $\text{Mn}^{+4}\text{O}_2$ , и минимальную – в сильнощелочной среде, восстанавливаясь до иона  $(\text{Mn}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$ .

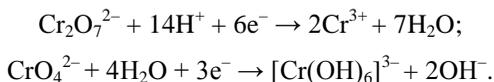
Итак, в сильноокислой среде (концентрация ионов  $\text{H}^+$  велика) связываются все атомы кислорода иона  $(\text{MnO}_4)^-$ , в среде, близкой к нейтральной (концентрация  $\text{H}^+$  незначительна) связывается лишь половина этих атомов, наконец, в сильнощелочной среде (концентрация  $\text{H}^+$  исчезающе мала) ионы  $\text{H}^+$  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  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$  смещающееся в кислой среде влево, а в щелочной – вправо, в кислой среде  $\text{Cr}^{3+}$  существует в виде гидратированного катиона, в щелочной – в виде аниона  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

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  $\text{OH}^-$ . 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 O 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



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  $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HIO}_3 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + 5\text{O}_2$ .

Сложно происходит восстановление азотной кислоты. Состав образующейся смеси продуктов восстановления ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) 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).

## Лекция 6. СВОЙСТВА И СОСТАВ РАСТВОРОВ

- 6.1. Основные понятия. Растворимость.
- 6.2. Термодинамика процесса растворения.
- 6.3. Количественный состав растворов. Типы концентраций.

### 6.1. 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 растворенного вещества и растворителя, а также продуктов их взаимодействия. Раствор всегда состоит из двух 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;
- твердые.

*По качественному составу* растворы подразделяются на:

- концентрированные, разбавленные;
- насыщенные равновесные, термодинамические, малоустойчивые системы, характеризующиеся максимальным (предельным) растворением вещества без образования осадка;
- перенасыщенные (растворенное вещество выпадает в осадок);
- ненасыщенные (вещество еще может раствориться).

*Растворимость* – это способность веществ растворяться друг в друге, количественно характеризуется коэффициентом растворимости ( $k$  или  $p$ ) – это масса растворенного вещества, приходящаяся на 100 или 1000 г растворителя, в насыщенном растворе при определенной 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.

При растворении ионных соединений в воде или других полярных растворителях ионы «вытягиваются» из кристаллической решетки силами притяжения молекул растворителя, при этом они сольватируют-

ся, 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.

## 6.2. 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), причем  $\Delta H_3$  обычно значительно меньше других эффектов; энтропия также может возрастать или уменьшаться.

Таким образом, процесс растворения можно записать:

*Растворяемое вещество + растворитель ↔ вещество в растворе ± Q.*

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 эндотермическая 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, т. е.  $|\Delta S_{\text{ф.п.}}| > |\Delta S_{\text{гидр.}}|$ , 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 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

$$\Delta H_{\text{растворения}} = 0, \text{ так как } \Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T\Delta S_{\text{растворения}}$$

и

$$\Delta H_{\text{растворения}} = 0, \text{ то } \Delta G_{\text{растворения}} = -T\Delta S_{\text{растворения}}.$$

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, повышением 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.

### 6.3. 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  $m$ :

$$\omega_x = m_x / m_{\text{р-ра}}.$$

Массовая доля – безразмерная величина. Ее выражают в долях от единицы или в процентах.

*Объемная доля вещества* ( $\varphi$ ) выражается в долях единицы или процентах 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  $1 \text{ дм}^3$  раствора, и выражается в моль на литр (моль/дм<sup>3</sup>):

$$C_x = n_x / V_{\text{р-ра}}$$

Так, децимолярный (сокращенно 0,1М) раствор хлорида натрия содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в  $1 \text{ дм}^3$  раствора.

*Моляльность раствора* ( $b_x$ ) – это отношение к количеству растворенной порции частиц к массе порции растворителя ( $m_{\text{р-р}}$ ). 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:

$$b_x = n_x \cdot 1000 / m_{\text{р-р}}$$

*Молярная концентрация эквивалента*  $C(1/z(x))$  (нормальность) показывает химическое количество эквивалента растворенного вещества в молях, которое содержится в  $1 \text{ дм}^3$  раствора, и выражается в моль на дециметр кубический:

$$C(1/z_x) = n(1/z_x) / V_{\text{р-ра}}$$

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>.

## Лекция 7. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

- 7.1. Типы электролитов. Теория электролитической диссоциации.
- 7.2. Ионные реакции.
- 7.3. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН).

### 7.1. 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) 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

H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, муравьиная HCOOH, сернистая H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, фосфорная H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и др.). К слабым электролитам принадлежат такие кислоты, как H<sub>2</sub>S, HCN, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, гидроксиды многих *d*-элементов [Cu(OH)<sub>2</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub> и др.], а также немногие соли [HgCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, Fe(SCN)<sub>3</sub> 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: CH<sub>3</sub>COOH ↔ CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>, которое количественно характеризуется константой равновесия (в этом случае ее называют константой диссоциации – К.

Диссоциация – обратимый процесс, поэтому для диссоциации веществ в растворе справедливы общие законы равновесия. Так, процесс диссоциации электролитов K<sub>n</sub>A<sub>m</sub> : K<sub>n</sub>A<sub>m</sub> ↔ nK<sup>a+</sup> + mA<sup>b-</sup> можно охарактеризовать константой равновесия:

$$K = \frac{[K^{a+}]^n \cdot [A^{b-}]^m}{[K_n A_m]}$$

*Константа равновесия* К называется константой электролитической диссоциации, которая представляет собой отношение произведения концентраций ионов к концентрации недиссоциированных молекул электролита. Чем больше К, тем лучше электролит распадается на ионы. Для данного электролита значение К постоянно при определенной температуре и в отличие от α 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):

$$\alpha \approx \sqrt{K/c}$$

Величина К зависит от характера химической связи в молекуле диссоциирующего соединения. Так, увеличение константы диссоциации в ряду уксусной кислоты и ее хлорзамещенных CH<sub>3</sub>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) протон:  $\text{HAn} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{An}^-$ . 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  $K_{\text{к}}(K_{\text{осн}})$  можно легко найти значения сопряженных  $K_{\text{в}}$ .

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 (двух-электронной двухцентровой) связи, ни 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:



Для одного и того же элемента константа диссоциации различных кислот возрастает по мере увеличения степени окисления кислотообразующего элемента примерно на пять порядков каждый раз.



В пределах одной группы элементов сила кислоты уменьшается по мере увеличения радиуса кислотообразующего элемента:



Для многоосновных кислот способность к депротонизации уменьшается по мере увеличения отрицательного заряда аниона:



При этом константа диссоциации каждой последующей ступени уменьшается примерно на пять порядков:

$$k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 10^{-5} : 10^{-10}.$$

## 7.2. 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.

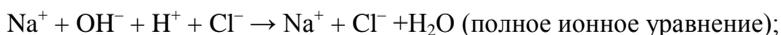
Уравнения реакций в растворах электролитов рекомендуется записывать в молекулярной и ионной формах. При этом формулы сильных электролитов записывают в виде ионов, а формулы слабых электролитов и труднорастворимых (или газообразных) веществ – в виде недиссоциированных молекул.

*Правила составления ионных уравнений реакций:*

1. Диссоциацию простых веществ, оксидов, нерастворимых кислот, оснований и солей, а также слабых электролитов не учитывают, записывая вещества в молекулярной форме.

2. Если в реакции участвует малорастворимое вещество, то в реакцию оно вступает в виде ионов и записывается в диссоциированном виде, а в качестве продукта реакции малорастворимое вещество считается осадком и записывается в молекулярной форме.

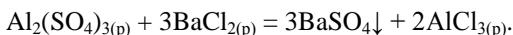
3. Сумма зарядов ионов в левой и правой частях уравнения должны быть равны (проверить в кратком ионном уравнении). Например:



Краткое ионное уравнение выражает сущность процесса.

Условия протекания ионных уравнений реакций практически до конца:

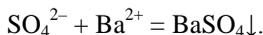
*1. Выпадение осадка:*



Полное ионное уравнение реакции:



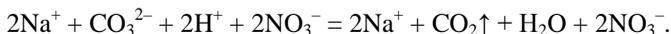
Сокращенное ионное уравнение реакции:



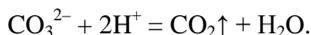
*2. Выделение газа:*



Полное ионное уравнение реакции:

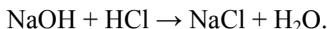


Сокращенное ионное уравнение реакции:

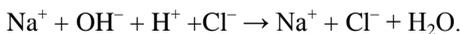


О протекании данной реакции до конца свидетельствуют два признака: выделение воды и газа – оксида углерода(IV).

3. Образование малодиссоциирующего вещества (например, воды):



Полное ионное уравнение:



Сокращенное ионное уравнение реакции:



Если ни одно из этих условий не выполняется, то ионная реакция в растворе считается обратимой, все ионы в ней находятся в равновесии.

### 7.3. 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:

$$K = ([\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]) / [\text{H}_2\text{O}] = 1,82 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25 \text{ }^\circ\text{C)}.$$

Концентрация недиссоциированных молекул воды равна  $1000/56 = 55,56$  моль/дм<sup>3</sup>.

Преобразив уравнение, получаем  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,82 \times 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$ .

Произведение концентраций ионов водорода и ионов гидроксидов называется ионным произведением воды:  $K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ . В воде и разбавленных водных растворах при определенной температуре ионное произведение воды является величиной постоянной. При  $25 \text{ }^\circ\text{C}$   $K_{\text{в}} = 10^{-14}$ . Пользуясь ионным произведением воды, можно дать характеристику среды раствора, т. е. определить, какую реакцию имеет раствор: кислую, нейтральную или щелочную. В кислых средах –  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ , в нейтральных –  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ , в щелочных –  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ . Для количественной характеристики среды растворов чаще всего пользуются концентрацией водородных ионов: кислый раствор –  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>; нейтральный –  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>; щелочной –  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>. Зная концентрацию ионов водорода, всегда мож-

но 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:  $pH = -\lg [H^+]$ . Тогда рН различных растворов будут иметь следующие значения:

- $pH < 7$  – среда кислая;
- $pH = 7$  – среда нейтральная;
- $pH > 7$  – среда щелочная.

Для характеристики кислотности используется водородный показатель (рН), рассчитываемый по уравнениям:  $pH = -\lg[H^+]$  – для слабых электролитов;  $pH = -\lg a(H^+)$  – для сильных электролитов.

Реже для характеристики реакции среды раствора используется гидроксильный показатель рОН, равный:  $pOH = -\lg[OH^-]$  – для слабых электролитов;  $pOH = -\lg a(OH^-)$  – 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. 7.1).

Т а б л и ц а 7.1. 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

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 иономеры.

## Лекция 8. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

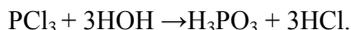
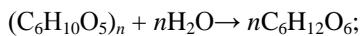
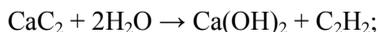
8.1. Сущность гидролиза.

8.2. Типы гидролиза.

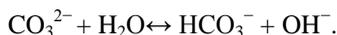
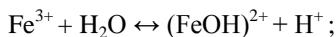
8.3. Количественные характеристики гидролиза.

### 8.1. 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:



При этом изменяется рН раствора. Этот процесс – обменное разложение воды ионами соли – носит название гидролиз или применительно к любому растворителю сольволиз.

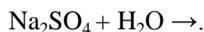
**Гидролизом соли** называется взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, с образованием слабого электролита в результате чего изменяется рН раствора. Гидролиз может происходить в том случае, когда при взаимодействии ионов соли с ионами воды образуются слабые электролиты. Таким образом, 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 ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$  и др.) и сильно поляризуемые анионы ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $CN^-$ ,  $S^{2-}$  и др.). И наоборот, слабо поляризующие катионы ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) и слабо поляризуемые анионы ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ) 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,  $Na_2CO_3$ ; б) слабым основанием и сильной кислотой, например,  $NH_4Cl$ ; в) слабым основанием и слабой кислотой, например,  $CH_3COONH_4$ . Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, например,  $NaCl$ .

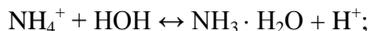
## 8.2. Типы гидролиза

Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, например,  $NaCl$ , гидролизу не подвергаются, так как их ионы не могут давать с ионами воды  $H^+$  и  $OH^-$  слабых электролитов. Гидролиз соли сильного основания и сильной кислоты не протекает:



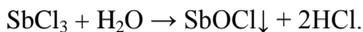
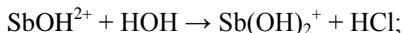
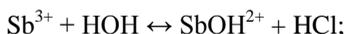
Уравнения гидролиза пишутся аналогично другим ионным уравнениям. Формулы малодиссоциирующих, малорастворимых, а также газообразных веществ пишутся в молекулярной форме, а формулы сильных электролитов – в виде составляющих их ионов. Уравнения гидролиза солей многоосновных кислот и многокислотных оснований 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:

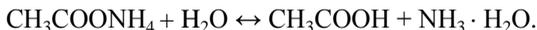
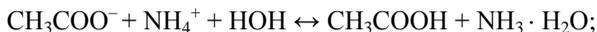


**2. Анионный гидролиз.** Соль образована сильным основанием и слабой кислотой, например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



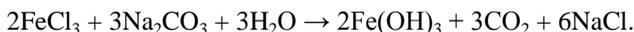
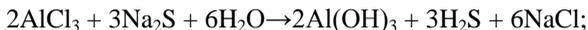
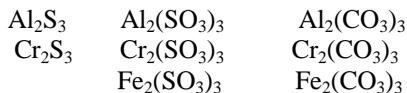
Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты. Поэтому в растворе соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  концентрация ионов  $\text{OH}^-$  становится больше концентрации ионов  $\text{H}^+$ , и реакция этого раствора – щелочная ( $\text{pH} > 7$ ).

**3. Катионно-анионный гидролиз.** Соль образована слабой кислотой и слабым основанием, например,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ :

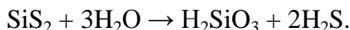
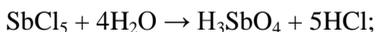


Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, сводится к гидролизу как катиона слабого основания, так и аниона слабой кислоты. Реакция раствора зависит от степени диссоциации (силы электролита) образовавшихся кислоты и основания. Гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты обычно проходит с образованием слабой кислоты и слабого основания; pH раствора при этом незначительно отличается от 7 и определяется относительной силой кислоты и основания. Для данной соли она будет близкой к нейтральной (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 (т. е. 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).

### 8.3. Количественные характеристики гидролиза

Гидролиз, как и диссоциацию, можно охарактеризовать степенью  $h_T$  (доля гидролизованных единиц) и константой  $K_T$ . При этом  $K_T$  можно выразить через  $K_B$  и  $K_D$  слабой кислоты ( $K_{D,к}$ ) или основания ( $K_{D,осн}$ ).

Для гидролиза аниона:

$$K_T = \frac{K_B}{K_{D,кис}}$$

Для гидролиза катиона:

$$K_T = \frac{K_B}{K_{D,осн}}$$

Для гидролиза соли слабого основания и слабой кислоты:

$$K_T = \frac{K_B}{K_{D,кис} K_{D,осн}}$$

Взаимосвязь степени и константы гидролиза аналогична таковой для степени и константы диссоциации (закон разбавления Оствальда). Между  $K_T$  и  $h_T$  существует такая же связь, как между  $K_D$  и  $\alpha_D$ :

$$h_T = \sqrt{\frac{K_B}{C \cdot K_{осн}}}$$

С уменьшением концентрации в растворе соли гидролиз усиливается в соответствии с принципом Ле Шателье (рис. 8.1).

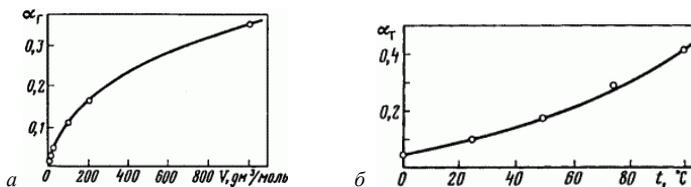


Рис. 8.1. Зависимость степени гидролиза карбоната натрия от разбавления при 20  $^\circ\text{C}$  (а) и от температуры (б)

Так как при обратимом гидролизе устанавливается динамическое равновесие, то в соответствии с законом действующих масс можно

сместить равновесие в ту или иную сторону введением в раствор кислоты или основания. Этим пользуются для усиления или подавления гидролиза.

Константа диссоциации воды увеличивается с повышением температуры в большей степени, чем константы диссоциации продуктов гидролиза – слабых кислот и оснований. Поэтому при нагревании степень гидролиза возрастает.

Так как реакция нейтрализации экзотермична, то гидролиз, будучи противоположным ей процессом эндотермичен, поэтому нагревание в соответствии с принципом Ле Шателье вызывает усиление гидролиза.

## **Лекция 9. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

- 9.1. Состав и структура комплексного иона.
- 9.2. Классификация и номенклатура комплексных соединений.
- 9.3. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений.
- 9.4. Образование и разрушение комплексов.
- 9.5. Строение и геометрия комплексного иона.

### **9.1. Состав и структура комплексного иона**

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 гемо-

глобин (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. 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).

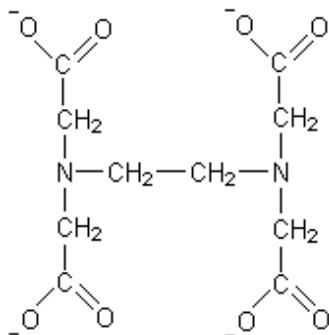
Согласно теории А. Вернера, отличительной особенностью координационных соединений является наличие центрального атома (иона) металла, который называют *комплексобразователем*. Типичные комплексобразователи – катионы металлов побочных подгрупп:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и 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, так же 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.

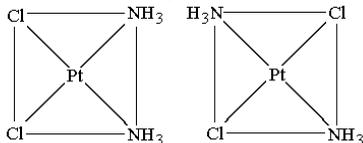
*Заряд внутренней сферы* равен алгебраической сумме зарядов центрального атома и всех лигандов. Например:  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ .

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 сме-

шанной (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:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \leftrightarrow \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ионизационные изомеры различаются распределением лигандов – анионов между внутренней и внешней сферами:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{BrCl}]\text{Br}$ ;  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ .

Координационная изомерия возможна для комплексных соединений, у которых и катион и анион комплексные, и обусловлена переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6] \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

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 других жизненно важных соединений.

## 9.2. Классификация и номенклатура комплексных соединений

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.

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 комплекс-

ной 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:  $F^-$  – фторо-;  $Cl^-$  – хлоро-;  $Br^-$  – бром-;  $I^-$  – иодо-;  $OH^-$  – гидроксо-;  $SO_3^{2-}$  – сульфито-;  $NO_2^-$  – нитро-;  $NH_3$  – аммин-;  $CN^-$  – циано-;  $H_2O$  – 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:  $Na[Al(OH)_4]$  – тетрагидроксоалюминат натрия;

$K_3[Fe(CN)_6]$  – гексацианоферрат(III) калия;

$K_4[Fe(CN)_6]$  – гексацианоферрат(II) калия;

$Na[Au(CN)_2]$  – дицианоаурат(I) натрия;

$K_2[Pt(NH_3)_2Cl_4]$  – тетрахлородиаминоплатинат(II) калия.

Если комплекс катионного типа, то используют русское название (в родительном падеже) элемента-комплексообразователя:

$[Ag(NH_3)_2]Cl$  – хлорид диаминосеребра(I);

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$  – хлорид дихлоротетраамминплатины(IV);

$[Cu(H_2O)_4]SO_4$  – сульфат тетрааквамеди(II).

При составлении названия электронейтрального комплекса дают русское название комплексообразователя в именительном падеже:

$[Cr(H_2O)_3F_3]$  – трифторотриаквахром(III);

$[Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl]$  – хлородинитротриамминкобальт(III);

$[Pt(NH_3)_4Br_2]$  – дибромтетраамминплатина(II).

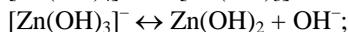
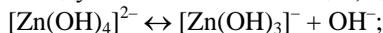
### 9.3. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений

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:

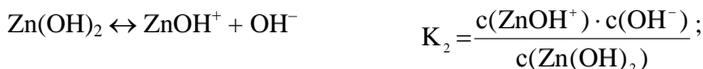
На ионы внешней сферы и комплексный ион диссоциирует как *сильный электролит*, и такую диссоциацию называют *первичной диссоциацией* комплексного соединения:



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:



Суммарному процессу  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$  соответствует общая константа нестойкости  $K_{\text{общ}} = \frac{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^4(\text{OH}^-)}{c(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-})}$ .

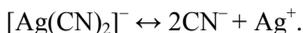
Очевидно, что  $K_{\text{общ}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$ .

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 коор-

динационное число комплексообразователя (по числу ступенчатых констант). Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплекс.



Выражение константы нестойкости комплексного иона:

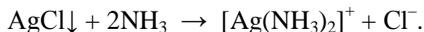
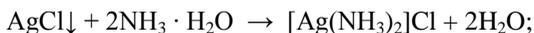
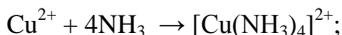
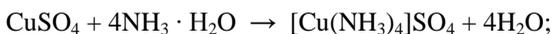
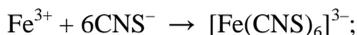
$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-\}} = 1,4 \cdot 10^{-20}.$$

#### 9.4. Образование и разрушение комплексов

Аквакомплексы образуются при растворении большинства «простых» солей металлов в воде:

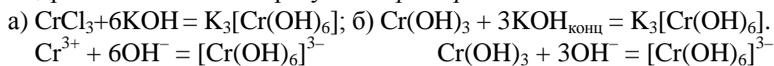


Соединения многих *d*-элементов способны взаимодействовать с аммиаком или его водным раствором с образованием аминокомплексов:

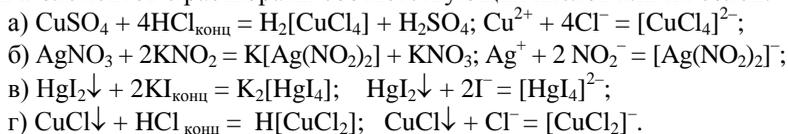


Примечание. Аммиачные комплексы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  не существуют и не образуются в водных растворах. При действии на соли железа аммиаком выделяются малорастворимые гидроксиды. Эту особенность часто используют для разделения железа и других металлов, способных образовать растворимые аминокомплексы.

Гидроксокомплексы образуют *амфотерные* металлы:

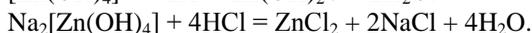
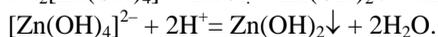
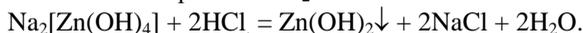


Ацидокомплексы можно получить в результате реакции соединений *d*-элементов с растворами соответствующих кислот или их солей:

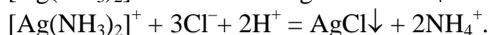


Вследствие того, что комплексный ион относится к слабым электролитам, для его разрушения необходимо, чтобы в качестве продукта реакции образовался еще более слабый (или малорастворимый) электролит. Строго говоря, большинство таких превращений относится к равновесным. Вследствие этого без количественной характеристики конкурирующих реакций (константы ионно-молекулярного равновесия) определить преимущественное направление реакции довольно сложно.

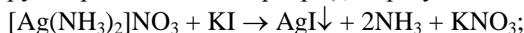
В то же время, некоторые из этих протекают практически необратимо и прогнозируются на качественном уровне. Например, все гидроксокомплексы легко разрушаются при добавлении кислот, вследствие связывания лигандов (ионов  $\text{OH}^-$ ) с ионами  $\text{H}^+$  с образованием слабейшего электролита –  $\text{H}_2\text{O}$ .



Большинство аминокмоплексов *d*-металлов 4 периода разрушается при добавлении избытка кислот; при этом ионы  $\text{H}^+$  связывают молекулы  $\text{NH}_3$ , образуя более слабый электролит – ионы  $[\text{NH}_4]^+$  ( $K_{\text{нест}}[\text{NH}_4]^+ = 5,6 \times 10^{-10}$ ).

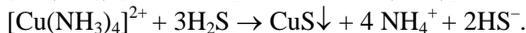


Комплекс можно также разрушить, связав ионы внутренней сферы в малорастворимое соединение. При добавлении иодида калия к раствору нитрата диаминсеребра(I) образуется осадок иодида серебра:



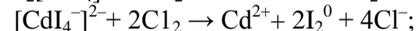
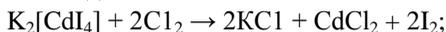


Возможно комбинированное разрушение комплекса вследствие более прочного связывания и центрального атома, и лигандов одновременно:

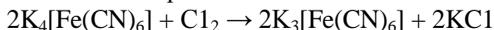


Разрушение или трансформация комплексного соединения в результате окислительно-восстановительных превращений:

- лиганда:

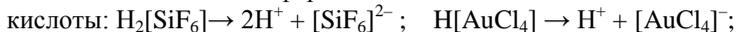


- комплексообразователя:



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. 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. Кислотно-основные свойства лигандов, связанных с комплексообразователем, часто выражены более ярко, чем кислотно-основные свойства свободных лигандов.

## 9.5. Структура и геометрия комплексного иона

В представлениях метода валентных связей (МВС) ковалентные химические связи внутренней сферы, между центральным атомом и

лигандами, образуются по донорно-акцепторному механизму, в результате перекрывания вакантных валентных орбиталей комплекссообразователя с орбиталями лигандов, имеющих неподеленные электронные пары (рис. 9.1).

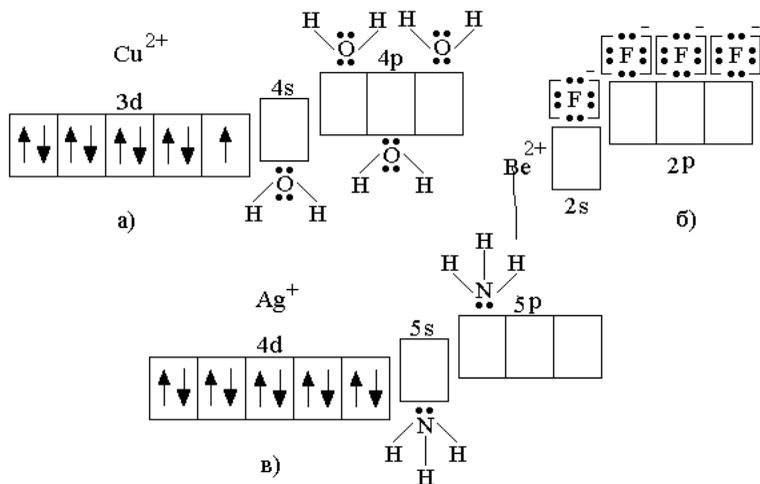


Рис. 9.1. Схемы донорно-акцепторного взаимодействия при образовании комплексных ионов: а –  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ; б –  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ; в –  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Пространственная геометрия внутренней сферы комплексов определяется валентными орбиталями центрального атома (комплекссообразователя). Так, например, из рис. 9.1 видно, что в образовании  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  задействованы две орбитали  $\text{Ag}^+$ , одна из них *s*-, другая – *p*-орбиталь. Для того, чтобы связи с  $\text{NH}_3$  были равными по энергии, необходима *sp*-гибридизация этих орбиталей, вследствие этого ион  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  имеет линейное строение. При образовании  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  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.

## Лекция 10. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

10.1. Основные понятия.

10.2. Питание растений.

### 10.1. Основные понятия

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 (P) 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, P – 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: K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo – 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 катионов, или являются ионами-комплексообразователями, 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 биоконплексов 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 комплексообразователей 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 йода 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 микроэлемента 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  $SO_2$  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 мг/м<sup>3</sup>. Серная кислота, образуемая 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 В, Ва, 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 В, Со, Cu, Fe, Mn, Si, Zn; к металлам, необходимым в питании животных и человека, – Со, Cu, Fe, I, Mn, Мо, Ni, Si, V, Zn. Микроэлементы участвуют в таких важнейших биохимических процессах, как дыхание (Fe, Cu, Zn, Mn, Со), 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 розе-

точная болезнь плодовых деревьев, пятнистость листьев у citrusовых, 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 микроэлементов 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 покраснение 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  $2,2\text{--}2,5 \cdot 10^{19}$ . 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 таб-

лицы состава земной коры опубликовал в 1889 г. американский геофизик Франк Кларк.

Из элементов первой группы наиболее распространены в природе щелочные металлы натрий, 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.

## 10.2. 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 прорастивания, 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 мощность 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 образующихся тканях.

Цинк участвует в образовании хлорофилла.

Марганец отвечает за прорастание семян и мощность 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 необходимо выбирать мульчу, исходя из особенностей почвенного участка.

Если в геосфере ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  встречаются всегда вместе, и их разделение представляет непростую задачу, то в биосфере эти ионы распределяются по разные стороны клеточных мембран, так как они относятся к внеклеточным (натрий) и внутриклеточным (калий) катионам (рис. 10.1).

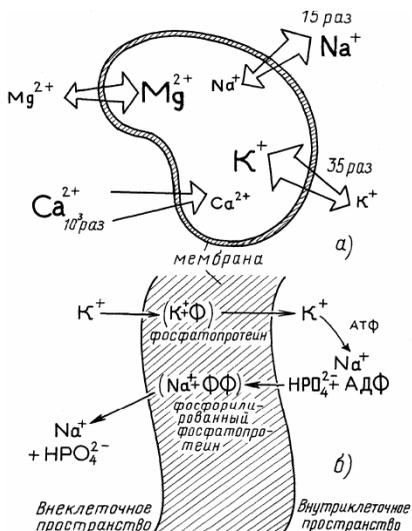


Рис. 10.1. Схема действия К/Na-насоса

Эти ионы непрерывно движутся по ионным каналам в обоих направлениях, причем против градиента концентраций, т.е. от области меньших концентраций в сторону больших. Самопроизвольно такой процесс протекать не может, и энергию ему сообщает реакция гидролиза АТФ. Из рис. 10.1 видно, что  $K^+$  проникает внутрь клетки за счет сродства к белку мембраны фосфатопротейну. В клетке происходит гидролиз АТФ с образованием АДФ (аденозиндифосфорной кислоты), освобождающаяся группа  $PO_4^{3-}$  фосфорилирует фосфатопротейн, и он «отпускает» ион  $K^+$  во внутриклеточное пространство. Полученный фосфорилированный фосфатопротейн обладает, в свою очередь, повышенным сродством к иону  $Na^+$ , он захватывает его и «уходит» с ним наружу, где «отпускает» ион  $Na^+$  «на свободу» во внеклеточное пространство. Так, по одной из упрощенных схем работает калий-натриевый насос, основной задачей которого является поддержание баланса калий – натрий во всех системах организма. Этот баланс обеспечивает, во-первых, поддержание необходимого осмотического давления биожидкостей, которое является движущей силой всех процессов всасывания и выведения; во-вторых, сохранение присущего каждому органу и ткани значения рН; в-третьих, натрий и калий играют важнейшую роль в передаче нервных импульсов.

По «ионофорному» механизму, ионы  $K^+$  попадают в центральную полость липидной мембраны, имеющую около 1 нм в диаметре и вмещающую гидратированный ион  $K^+$ . Полипептидная спираль, образующая эту полость, имеет электростатический заряд, способный удерживать количество ионов  $K^+$ , отвечающее концентрации около 2 моль/дм<sup>3</sup>. После этого центральная полость сжимается сверху и превращается в узкий канал-фильтр, пропускающий только уже дегидратированные ионы  $K^+$ . Этот фильтр имеет 4 места связывания  $K^+$  за счет пептидных групп C=O, причем координационное число  $K^+$  равно 8. В этих же условиях ионы  $Na^+$  не связываются, что обеспечивает избирательность полости по отношению к  $K^+$  в 104 раз. Отметим, что ионы  $Rb^+$  и  $Cs^+$  могут связываться карбонильными группами в полости мембраны, что позволяет использовать их в качестве зондов при изучении каналов клеточных мембран. При связывании  $K^+$  изменяется внутренний заряд полости, и она то сжимается, то раскрывается, впуская и выпуская ионы  $K^+$  из клетки.

Можно объяснить действие  $K^+/Na^+$ -насоса и иначе, учитывая способность клеточных мембран «выворачиваться наизнанку» при изменении электростатического заряда на её поверхности. При этом захваченный внутрь клетки ион  $Na^+$  при выворачивании мембраны оказывается во внеклеточном пространстве.

## **Раздел II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ С ОСНОВАМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

### **Лекция 11. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

11.1. Сущность аналитической химии.

11.2. Основные понятия.

11.3. Классификация методов.

#### **11.1. Сущность аналитической химии**

Аналитическая химия – наука о методах исследования состава веществ и их смесей. Она 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. Теоретические основы химического анализа составляют физико-химические законы и, прежде всего, периодический закон Д. И. Менделеева. Кроме того, аналитическая химия использует многочисленные и разнообразные химические, физические и физико-химические методы исследований. Первые основываются на химических превращениях и являются основными, поэтому считаются классическими. Вторые необходимы для проведения более детального анализа, уточнения полученных данных, определения содержания примесей. Физико-химические методы требуют использования специальных приборов и оборудования и применяются в количественном анализе. В случаях, когда состав анализируемого материала приблизительно известен, сразу приступают к количественным измерениям. Настоящее руководство знакомит студента с методами химического качественного анализа.

Аналитическая химия занимает особое место в системе естественных наук. Фундаментом аналитической химии являются общая, неорганическая и физическая химии. Аналитические исследования – это база для проверки теоретических положений, на которых строится здание современной химии и экологии. Аналитическую химию, в частности, качественный анализ, можно рассматривать как школу химического мышления. Работа в лаборатории качественного анализа

позволяет осмыслить весь тот теоретический материал, который был усвоен при изучении курса неорганической химии. Этот материал помогает овладеть практической частью анализа и позволяет разобраться в многочисленных реакциях, которыми пользуются в качественном анализе.

Аналитическая химия – это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приемы качественного и количественного анализа.

## 11.2. Основные понятия

Под химическим анализом понимают совокупность действий, которые имеют своей целью получение информации о химическом составе объекта. В зависимости от поставленной задачи определяют элементный, молекулярный, фазовый, изотопный, вещественный состав и т. д. В зависимости от вида идентифицируемых частиц различают: элементный, молекулярный, функциональный, изотопный и фазовый анализы.

*Элементный анализ* – это качественный и (чаще всего) количественный химический анализ, в результате которого определяют, какие химические элементы и в каких количественных соотношениях входят в состав анализируемого вещества.

*Функциональный анализ* – открытие и определение различных функциональных групп, например, аминогруппы  $\text{NH}_2$ , нитрогруппы  $\text{NO}_2$ , карбонильной  $\text{C}=\text{O}$ , карбоксильной  $\text{COOH}$ , гидроксильной  $\text{OH}$ , нитрильной  $\text{CN}$  групп и др.

*Молекулярный анализ* – открытие молекул и определение молекулярного состава анализируемого вещества, т.е. выяснение того, из каких молекул и в каких количественных соотношениях состоит данный анализируемый объект.

*Фазовый анализ* – открытие и определение различных фаз (твердых, жидких, газообразных), входящих в данную анализируемую систему

В зависимости от массы сухого вещества или объема раствора анализируемого вещества методы анализа подразделяются на: макро-, полумикро-, микро-, ультрамикро- и субмикрометод идентификации.

Для химической идентификации чаще всего используют реакции образования окрашенных соединений, выделение или растворение осадков, газов, образование кристаллов характерной формы, окраши-

вание пламени газовой горелки, образование соединений, люминесцирующих в растворах (табл. 11.1).

Таблица 11.1. **Окрашивание пламени соединениями некоторых элементов**

Элемент	Цвет пламени	Элемент	Цвет пламени
Литий	Карминово-красный	Индий	Сине-фиолетовый
Натрий	Желтый	Таллий	Изумрудно-зеленый
Калий	Фиолетовый	Свинец	Бледно-синий
Рубидий	Розово-фиолетовый	Мышьяк	Бледно-синий
Цезий	Розово-фиолетовый	Сурьма	Бледно-синий
Кальций	Кирпично-красный	Селен	Бледно-синий
Стронций	Карминово-красный	Теллур	Изумрудно-зеленый
Барий	Желто-зеленый	Медь	Зеленый, голубой
Бор	Зеленый	Молибден	Желто-зеленый

Окрашивание пламени газовой горелки соединениями металлов используется в качественном анализе для открытия катионов металлов, дающих излучение в видимой области спектра.

Про аналитическую химию говорят, что это наука о **методах и средствах** химического анализа и в известной мере установления химического строения. Под средствами подразумевают приборы, реактивы, стандартные образцы, программы для компьютеров и т. д.

**Методы и средства** постоянно изменяются: привлекаются новые подходы, используются новые принципы из разных областей знаний. Аналитическая химия – это сфера научного поиска. Так, за создание многих методов анализа присуждены Нобелевские премии (органический микроанализ, полярография, разные виды хроматографического анализа, фотоэлектронная спектроскопия и т. д.). Следует различать метод и методику анализа.

**Метод анализа вещества** – это краткое определение принципов положенных в основу анализа вещества.

*Методика анализа* – это подробное описание всех условий и операций, которые обеспечивают правильность, воспроизводимость и другие регламентированные характеристики результатов анализа.

*Правильность анализа* характеризует качество анализа, отражающее близость к нулю систематической погрешности результатов.

*Воспроизводимость анализа* показывает степень близости друг к другу результатов отдельных измерений (определений) при анализе проб.

Современная аналитическая химия включает в себя три раздела: качественный химический анализ, количественный химический анализ

и инструментальные, т. е. физические и физико-химические методы. Выделение инструментальных методов в самостоятельный раздел до некоторой степени условно, поскольку с помощью этих методов решаются задачи как качественного, так и количественного анализа.

Качественный химический анализ – это определение (открытие) химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

Количественный химический анализ – это определение количественного состава, т. е. установление количества химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе. При проведении качественного и количественного анализов используют аналитические признаки веществ и аналитические реакции.

*Аналитические признаки* – это свойства анализируемого вещества или продуктов его превращения, которые позволяют судить о наличии в нем тех или иных компонентов.

*Характерные аналитические признаки* – цвет, запах, угол вращения плоскости поляризации света, радиоактивность, способность к взаимодействию с электромагнитным излучением и др. *Аналитическая реакция* – это химическое превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками.

Чаще всего используют реакции:

- образования окрашенных соединений;
- выделение или растворение осадков;
- выделение газов;
- образование кристаллов характерной формы;
- окрашивание пламени газовой горелки;
- образование соединений, люминесцирующих в растворах.

На результаты проведения аналитических реакций влияют температура, концентрация растворов, рН среды, присутствие других веществ (мешающих, маскирующих, катализирующих процессы).

Поэтому знания методики проведения аналитических реакций очень важны в получении высшего образования, особенно природоохранного характера. Студент-агроном, занимающийся проблемами охраны природы, должен в совершенстве владеть простейшими методами химического анализа, которые в полной мере предоставляет ему аналитическая химия.

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.

### 11.3. Классификация методов

Методы анализа в зависимости от количества исследуемого вещества, объема раствора и техники выполнения классифицируют по номенклатуре ИЮПАК (табл. 11.2).

Таблица 11.2. Количественная классификация методов

Название	Новое название	Масса и объем исследуемого вещества	
		г	мл
Макроанализ	Грамм-метод	1–10	1–100
Полумикроанализ	Сантиграмм-метод	0,05–0,5	1–10
Микроанализ	Миллиграмм-метод	$10^{-6}$ – $10^{-3}$	$10^{-4}$ – $10^{-1}$
Ультрамикроанализ	Микрограмм-метод	$10^{-9}$ – $10^{-6}$	$10^{-6}$ – $10^{-4}$
Субмикроанализ	Нанограмм-метод	$10^{-12}$ – $10^{-9}$	$10^{-10}$ – $10^{-7}$
Субультрамикроанализ	Пикограмм-метод	$10^{-12}$	$10^{-10}$

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.

## Лекция 12. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

- 12.1. Методы качественного анализа.
- 12.2. Дробный и систематический методы анализа.
- 12.3. Аналитическая классификация ионов.

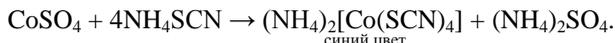
### 12.1. Методы качественного анализа

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 определенного 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 прокаливании укажет на определенный элемент (марганец – фиолетовый, хром – зеленый).

Метод растирания порошков основан на образовании окрашенных соединений в результате реакции между двумя твердыми веществами.

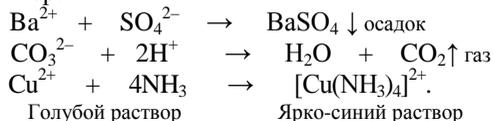
*Пример:*



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 путем*, 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 – сигналом* (выпадением или растворением осадка, выделением газа, изменением окраски раствора), например:



## 12.2. Дробный и систематический методы анализа

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.

## 12.3. 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. 12.1).

Таблица 12.1. 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 $\text{Na}_2\text{S}$	$\text{As}(\text{III}, \text{V}), \text{Sb}(\text{III}, \text{V}), \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}(\text{IV}), \text{Hg}^{2+}$	
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  $\text{NaOH}$  или в водном растворе аммиака. В этом методе катионы классифицируют на шесть групп (табл. 12.12).

Таблица 12.2. 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.

Все катионы III группы имеют агробиологическое значение. Кислые подзолистые почвы с pH ниже 5–5,5 содержат значительные количества  $\text{Al}^{3+}$  в подвижном состоянии. Многие культуры плохо развиваются на таких почвах из-за повышенной кислотности и отчасти из-за ядовитости алюминия. При гидролизе солей, образованных  $\text{Al}^{3+}$  и сильными кислотами, повышается концентрация ионов  $\text{H}^+$  в почвенном растворе. Соли алюминия применяют для очистки природных вод. Если прибавить к воде сульфат алюминия и немного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 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, они участвуют 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.

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. В отличие от катионов анионы в большинстве случаев не мешают открытию друг друга. По этой причине анионы обнаруживают дробным методом в отдельных порциях раствора (табл. 12.3).

Таблица 12.3. 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 отделения 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.

## Лекция 13. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

13.1. Сущность гравиметрического анализа.

13.2. Сущность и основные понятия титриметрического анализа.

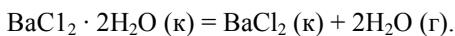
13.3. Классификация титриметрических методов анализа

### 13.1. Сущность гравиметрического анализа

Под анализом подразумевают получение опытным путем данных о химическом составе и количестве вещества любыми методами – физическими, химическими и физико-химическими.

*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.

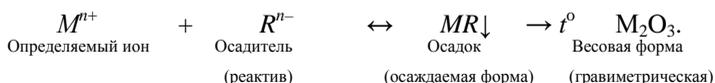
Методы осаждения применяются более широко и их практическое значение намного больше, чем методов отгонки.

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  $Fe^{3+}$  осаждают раствором аммиака и получают осадок гидроксида железа  $Fe(OH)_3$ . При прокаливании осадок превращается в оксид железа(III)  $Fe_2O_3$ , 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*.

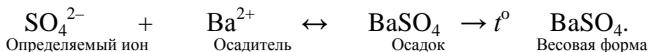
Например, при осаждении сульфата формой осаждения является  $BaSO_4$ , при осаждении железа(III) – соответствующий гидроксид  $Fe(OH)_3$ . После фильтрования и промывания осадок высушивают или прокалывают до постоянной массы и взвешивают.

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  $BaSO_4$ .

Иногда осадок и весовая форма представляют собой одно и то же соединение. Например, при определении ионов сульфата состав весовой формы и осадка совпадают:



### ***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 без 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.

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.

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. Температура и время прокаливания 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 прокаливание осадка на обычной газовой горелке не достигается, тогда осадок прокалывают в муфельной печи.

После прокаливания тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

### Расчеты в гравиметрическом анализе

Если  $m$  – масса гравиметрической формы, например  $\text{BaSO}_4$ , а в результате анализа требуется определить массу серы  $S$ , то результат можно рассчитать по простой пропорции. Обозначим молярную массу  $\text{BaSO}_4$  как  $M$  ( $\text{BaSO}_4$ ), молярную массу  $S$  как  $M(S)$ . Составим пропорцию:

из  $M$  ( $\text{BaSO}_4$ ) г  $\text{BaSO}_4$  получается  $M(S)$  г  $S$

«  $m$  ( $\text{BaSO}_4$ ) « « «  $x$  «  $S$

Решая эту пропорцию, получаем

$$x = m(\text{BaSO}_4)M(S)/M(\text{BaSO}_4).$$

Отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы называется *фактором пересчета*, или *гравиметрическим фактором* (множителем), или просто *фактором* и обозначается буквой  $F$ . Значения факторов пересчета имеются в таблицах или их рассчитывают. Следовательно, массу ( $x$ ) определяемого вещества в общем виде можно записать:

$$x = mF,$$

где  $m$  – масса осадка (или масса гравиметрической формы), г.

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  $\text{Mg}$  по массе  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  фактор пересчета будет равен

$$F = 2M(\text{Mg})/M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7),$$

что легко получается из пропорции:

$$2M(\text{Mg}) - M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7).$$

Несколько более сложные соотношения получаются при расчете, например, содержания  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , если гравиметрической формой является  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В этом случае пропорция имеет вид

$$3M(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2M(\text{Fe}_3\text{O}_4) \quad \text{I}; \quad F = \frac{2M(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{3M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

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.

### 13.2. 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. Расчет в данном методе анализа основан на *законе эквивалентов*: массы реагирующих веществ прямо пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

$$C_{\text{эkv1}} \cdot V_1 = C_{\text{эkv2}} \cdot V_2 ; \quad (C_{\text{эkv}} = C(1/z(x))).$$

*Титр* ( $T$ ) – это число граммов растворенного 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*.

*Титрование* – 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.

**Реакции, 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.

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 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:  $C(x) = n(x) / V(p\text{-ра})$ .

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/дм<sup>3</sup>:

$$C(1/z(x)) = n(1/z(x))/V(p\text{-ра}).$$

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:

$$C(1/z(x)) = T \cdot 1000/M(1/z(x)).$$

Все растворы с заданной концентрацией в титриметрическом анализе готовят в мерных колбах определенного объема. 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 определенном объеме воды (рис. 13.1).

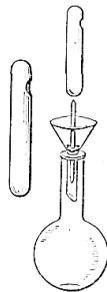


Рис. 13.1. Приготовление рабочего раствора из фиксанала

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  $K = C_{\text{экс}}(1/z(x))/C_{\text{пред}}(1/z(x))$ .

Поправочный коэффициент показывает, на какое число следует умножить предполагаемую молярную концентрацию эквивалента, чтобы получить его точную концентрацию.

Различают несколько способов (приемов) 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 прибавляют избыток  $\text{KI}$ . Происходит реакция  $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2$ .

Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия.

### 13.3. 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:  $2\text{CN}^- + \text{Ag}^+ = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , 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:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \downarrow$ .

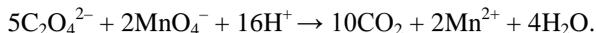
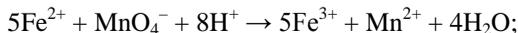
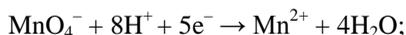
Особенностью комплексометрии является то, что в качестве основных титрантов в ней *используются специфические вещества – комплексоны*, образующие с определяемыми реагентами (катионами металлов) так называемые хелатные (внутрикомплексные) соединения.

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.

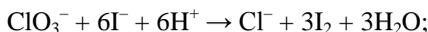
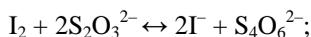
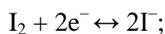
При соответствующем выборе условий с помощью комплексонометрии можно определить в одном растворе до пяти катионов, что не позволяют сделать другие методы титриметрического анализа. Метод обладает высокой чувствительностью (до  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>), точен и прост, имеет высокую избирательность.

С помощью метода окисления-восстановления устанавливают содержание окислителей и восстановителей в растворе. В качестве реагентов в этом методе наиболее часто применяют  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . 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:

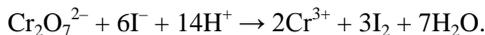
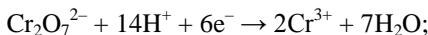
1) *перманганатометрия*: основным титрантом служит раствор  $\text{KMnO}_4$ ; в паре с ним обычно используются растворы сульфата железа(II)  $\text{FeSO}_4$  или щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;



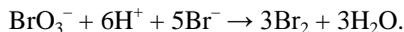
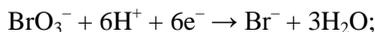
2) *иодометрия*: титранты – растворы иода и тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;



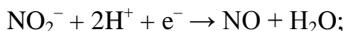
3) *хроматометрия*: основной титрант – раствор дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;



4) *броматометрия*: титрант — раствор калия  $\text{KBrO}_3$ ;



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 иодометрическое 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 фиксации 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 иодометрии точку эквивалентности устанавливают с помощью индикатора крахмала, специфически реагирующего с иодом. В оксидиметрии применяют и специальные *редокс-индикаторы* (например, дифениламин), которые изменяют свою окраску в зависимости от значения окислительного потенциала.

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, идут стехиометрически.

Методы кислотно-основного титрования применяют в контроле производства в химической промышленности, технологии пластмасс и волокон, удобрений и т. д. Методами кислотно-основного титрования определяют концентрацию сильных и слабых кислот, сильных и слабых оснований, в том числе солей. 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, аминоспирты и т. д. Анализируются карбонаты, фосфаты, пиррофосфаты, цианиды, сульфиды, бораты и соли многих других кислот. Содержание этих веществ обычно определяется методами прямого и обратного титрования, титрования по замещению.

В целом, особенностью титриметрического метода является необходимость выбора оптимального значения рН в каждом конкретном определении. Точность титриметрических определений составляет 0,2–0,3 %.

## **Лекция 14. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

14.1. Значение и сущность физико-химических методов анализа.

14.2. Классификация методов.

14.3. Способы определения концентрации.

14.4. Фотометрический метод анализа.

14.5. Величины показателей основных токсичных элементов.

### **14.1. Значение и сущность физико-химических методов анализа**

Без достоверных данных качественного и количественного анализа почв, удобрений, природных и сточных вод, воздуха и т. д. нельзя решить многие задачи экологии, карантинной службы, почвоведения и агрохимии, поэтому успехи данных направлений неразрывно связаны с развитием аналитической химии. Недаром многие ученые, внесшие неоценимый вклад в исследование природных объектов, особенно в химию почв, одновременно были и выдающимися химиками-аналитиками. Среди них можно назвать И. Берцелиуса, Г. Дэви, Ю. Либиха, Д. И. Менделеева, К. К. Гедройца. Аналитическую химию даже выделяют (Д. С. Орлов) как одно из направлений науки химии почв.

До начала XX в. анализ почв и природных объектов проводили в основном химическими методами. При этом были созданы надежные методики определения макрокомпонентов, выпущены фундаментальные руководства, накоплен фактический материал по составу почв разных регионов Земли. Однако развитие сельского хозяйства ставило новые задачи перед аналитической химией почв: а именно определение микроэлементов, увеличение числа анализов и их достоверности, повышение экспрессности определений, автоматизация анализа. Эти вопросы можно было решить только с привлечением физических и физико-химических методов, которые используют также при изучении физических свойств и при определении строения органических и неорганических компонентов природных объектов.

Химические методы анализа не всегда удовлетворяют современным требованиям, особенно при проверке чистоты веществ. Все вещества представляют собой как бы растворы примесей в основном компоненте. Поэтому получить абсолютно чистое вещество практически невозможно, так как в нем тотчас происходит «растворение» компонентов окружающей среды, т. е. примесей. Иначе говоря, небольшое количество абсолютно чистого вещества может существовать лишь очень ограниченное время. Поэтому в технике вещество считают чистым, если повторная очистка не изменяет его физических свойств.

В аналитической химии чистым называют вещество, в котором современными методами не удастся обнаружить примеси. Например, спектрально чистыми называют металлы, в которых примеси не обнаруживаются при помощи спектрального анализа. Анализ особо чистых веществ на содержание примесей практикуется в атомной и металлургической промышленности.

Для управления технологическими процессами в промышленности, а также биологическими процессами нужны быстрые методы анализа, позволяющие контролировать ход процесса. Поэтому существуют тенденции к разработке не только высокочувствительных, но и так называемых «экспрессных», т. е. ускоренных методов анализа. Некоторые из физических и физико-химических методов отличаются высокой чувствительностью и быстротой выполнения. Например, с помощью фотометрического анализа удастся определять в веществе содержание примесей порядка  $10^{-5}\%$ , с помощью спектрального анализа –  $10^{-6}$ , а с помощью люминесцентного анализа –  $10^{-7}\%$ . Радиометрический (радиоактивационный) анализ дает возможность определять некоторые примеси даже порядка  $10^{-9}\%$ . Следовательно, этот метод чувствитель-

нее гравиметрического, титриметрического, фотометрического, спектрального и некоторых других.

Инструментальные методы анализа занимают все более важное место в системе агрохимической службы страны. Важную роль приобрели они и в контроле загрязненности окружающей среды (почвы, растений, природных вод) пестицидными остатками. Применение физико-химических методов анализа нашло свое отражение в биологических, экологогигиенических и агрохимических исследованиях, где также требуется определение более низкого содержания компонентов в биологических жидкостях и тканях, удобрениях и пестицидах, в воздушной и водной средах.

Физико-химические методы приобретают все большее значение для целей объективной идентификации и количественного определения веществ. Получивший распространение в различных отраслях неdestructивный анализ (без разрушения анализируемого объекта) играет важную роль и в экологическом анализе.

По сравнению с классическими химическими методами ФХМА отличаются меньшим пределом обнаружения, временем и трудоемкостью. ФХМА позволяют проводить анализ на расстоянии, автоматизировать процесс анализа и выполнять его без разрушения образца (неdestructивный анализ).

При использовании ФХМА для получения информации о химическом составе вещества исследуемый образец подвергают воздействию какого-либо вида энергии. В зависимости от вида энергии в веществе происходит изменение энергетического состояния составляющих его частиц (молекул, ионов, атомов), выражающееся в изменении того или иного свойства (например, окраски, магнитных свойств и т. п.). Регистрируя изменение этого свойства как аналитический сигнал, получают информацию о качественном и количественном составе исследуемого объекта или о его структуре.

Эти методы анализа обладают многими достоинствами: быстротой анализа, высокой чувствительностью, возможностью одновременного определения нескольких компонентов, сочетания нескольких методов, автоматизации и использования компьютеров для обработки результатов анализа. Как правило, в инструментальных методах анализа применяются сенсоры (датчики) и прежде всего химические сенсоры, которые дают информацию о составе среды, в которой они находятся.

В отличие от химических методов инструментальные методы анализа позволяют одновременно устанавливать качественный и количественный состав веществ быстро и достаточно точно. Примерами ка-

ественного аналитического сигнала в физических и физико-химических методах могут служить длина волны поглощаемого или испускаемого веществом электромагнитного излучения в спектроскопии ( $\lambda$ ), параметры удерживания в хроматографии (время удерживания  $t_R$ ), потенциал полуволны в полярографии ( $E_{1/2}$ ), а количественным аналитическим сигналом являются интенсивность поглощения или испускания электромагнитного излучения (оптическая плотность  $A$ ), площадь хроматографического пика (пятна) ( $S$ ), величина диффузионного тока ( $I_d$ ). Спектр вещества получают, воздействуя на него температурой, потоком электронов, световым потоком (электромагнитной энергией) с определенной длиной волны (частоты излучения) и другими способами. При определенной величине энергии воздействия вещество способно перейти в возбужденное состояние. При этом происходят процессы, приводящие к появлению в спектре излучения с определенной длиной волны.

Физико-химические методы позволяют определять малое содержание компонентов в анализируемых объектах. Они снизили предел обнаружения до  $10^{-5}$ – $10^{-10}$  % (в зависимости от метода анализа). Химические методы анализа (титриметрический и гравиметрический) не позволяют обнаружить такое количество определяемого компонента. Их предел обнаружения –  $10^{-3}$  %.

Физико-химические методы позволяют проводить анализ достаточно быстро. Экспрессность этих методов дает возможность корректировать технологический процесс. Эти методы позволяют автоматизировать сам процесс анализа, а некоторые приборы – проводить анализ на расстоянии.

Анализ можно проводить с помощью физико-химических методов без разрушения анализируемого образца и в какой-то определенной точке. Достоинством физико-химических методов анализа является использование ЭВМ как для расчета результатов анализа, так и для решения других аналитических вопросов.

*Недостатки* физико-химических методов анализа заключаются в том, что погрешность анализов составляет 2–5 %, что выше погрешности классических химических методов. Для применения физико-химических методов требуются дорогостоящие приборы, эталоны и стандартные растворы.

Точность физико-химических методов сильно колеблется в зависимости от метода. Наиболее высокой точностью (до 0,001 %) обладает *кулонометрия*, основанная на измерении количества электричества, которое затрачивается на электрохимическое окисление или восста-

новление определяемых ионов или элементов. Большинство физико-химических методов имеют погрешность в пределах 2–5 %, что превышает погрешность химических методов анализа. Однако такое сравнение погрешностей не вполне корректно, так как оно относится к разным концентрационным областям. При небольшом содержании определяемого компонента (около  $10^{-3}$  % и менее) классические химические методы анализа вообще непригодны; при больших концентрациях физико-химические методы успешно соперничают с химическими. К числу существенных недостатков большинства физико-химических методов относится обязательное наличие эталонов и стандартных растворов.

## 14.2. Классификация методов

Физико-химические методы широко используются для анализа органических и неорганических веществ при решении многих проблем химии, биологии, технологии, экологии. Химический анализ – сложный многостадийный процесс. Можно выделить следующие этапы анализа любого объекта:

- постановка задачи;
- выбор метода и схемы анализа;
- отбор пробы;
- подготовка пробы к анализу;
- проведение анализа и измерение;
- обработка результатов измерений.

Это деление условно: каждый этап может быть относительно сложным и состоять из многих отдельных стадий.

По чувствительности и селективности они близки химическим методам анализа, могут использоваться как для качественного, так и для количественного анализа.

*По методу измерения*, лежащему в основе анализа, инструментальные методы анализа можно разделить на следующие группы:

- спектральные (оптические);
- хроматографические;
- электрохимические;
- радиофизические;
- радиометрические;
- масс-спектрометрические и др.

*По диапазону определяемых концентраций* различают:

- макрометоды 1–100 %;
- полумикрометоды 0,1–1 %;

- микрометоды  $10^{-6}$ –0,1 %;
  - ультрамикрометоды  $10^{-9}$ – $10^{-6}$  %;
- По объему пробы, необходимой для анализа:*
- макрометоды (0,1–1) г; (0,1–10) мл;
  - полумикрометоды (0,01–0,1) г; (0,1–1) мл;
  - микрометоды ( $10^{-3}$ –0,01) г; (0,01–0,1) мл;
  - ультрамикрометоды ( $10^{-9}$ – $10^{-6}$ ) г; ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$ ) мл.

Инструментальные методы анализа характеризуются следующими показателями:

*чувствительность (предел обнаружения)* – наименьшая концентрация анализируемого вещества, определяемая данным методом с доверительной вероятностью 0,95.

*селективность (разрешающая способность)* – способность метода отличать один аналитический сигнал от другого.

*воспроизводимость* – степень совпадения нескольких параллельных результатов; выявляет случайные ошибки.

*правильность (точность)* – степень совпадения полученных результатов с истинными значениями; выявляет систематические ошибки.

Среди физико-химических методов наибольшее практическое применение имеют спектральные и другие оптические методы; электрохимические и хроматографические методы анализа. По виду энергии возмущения и измеряемого свойства (аналитического сигнала) ФХМА можно классифицировать следующим образом (табл. 14.1).

Таблица 14.1. Методы анализа

Вид энергии возмущения	Измеряемое свойство	Методы	Группы методов
1	2	3	4
Поток электронов (электрохимические реакции в растворах и на электродах)	Напряжение, потенциал	Потенциометрия	Электрохимические
	Ток поляризации электродов	Вольтамперометрия, полярография	
	Сила тока	Амперометрия	
	Сопротивление, проводимость	Кондуктометрия	
	Импеданс (сопротивление переменному току, емкость)	Осциллометрия, высокочастотная кондуктометрия	
	Количество электричества	Кулонометрия	
	Масса продукта электрохимической реакции	Электрогравиметрия	
	Диэлектрическая проницаемость	Диэлкометрия	

1	2	3	4
Электромагнитное излучение	Длина волны и интенсивность спектральной линии в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра $\lambda = 10^{-3} \dots 10^{-8}$ м	Оптические методы (ИК-спектроскопия, атомно-эмиссионный анализ, атомно-абсорбционный анализ, фотометрия, люминисцентный анализ, турбидиметрия, нефелометрия)	Спектральные
	То же, но в рентгеновской области спектра $\lambda = 10^{-8} \dots 10^{-11}$ м	Рентгеновская фотоэлектронная, оже-спектроскопия	
	Времена релаксации и химический сдвиг	Спектроскопия ядерного магнитного (ЯМР) и электронного парамагнитного (ЭПР) резонанса	
Теплота	Температура	Термический анализ	Тепловые
	Количество теплоты	Термогравиметрия	
	Энтальпия	Калориметрия	
	Механические свойства	Термометрический анализ (энтальпиметрия)	
		Дилатометрия	
Энергия химических и физических взаимодействий	Электропроводность. Теплопроводность. Ток ионизации	Газовая, жидкостная, осадочная, ионообменная, гельпроникающая хроматография	Хроматографические

Кроме перечисленных в табл. 14.1, существует множество других частных ФХМА, не подпадающих под данную классификацию.

*Оптические методы анализа.* Эти методы основаны на измерении оптических показателей анализируемых веществ, на изучении взаимодействия электромагнитного излучения с атомами или молекулами вещества, сопровождающегося излучением, поглощением или отражением лучистой энергии.

*Спектроскопические методы*, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением:

– эмиссионный спектральный анализ, используемый для установления качественного состава природных объектов и ориентировочного количественного анализа;

– эмиссионная фотометрия пламени, применяемая для определения щелочных и щелочно-земельных элементов, высокочувствительная и простая в исполнении;

– атомно-абсорбционная спектроскопия, все чаще применяемая для определения микроэлементов;

– методы люминесценции, перспективные для определения микроэлементов и органических веществ (пока не получили широкого распространения);

– рентгенофлуоресцентный анализ, перспективный для определения микроэлементов (этот метод требует сложную и дорогую аппаратуру).

Способность поглощать свет молекулами и ионами в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра позволила создать молекулярно-абсорбционный анализ (колориметрию, фотоколориметрию, спектрофотометрию, ИК-спектроскопию).

*Электрохимические методы*, основанные на электрохимических свойствах определяемых веществ:

– прямая потенциометрия (ионометрия), применяемая для определения содержания различных ионов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и др.), рН и окислительно-восстановительных потенциалов природных объектов, основана на разности потенциалов;

– вольт-амперометрия, используемая для определения микроэлементов и органических веществ, а также для изучения взаимодействия элементов с органическими веществами, основана на зависимости величины тока от приложенного потенциала;

– кондуктометрия, применяемая для определения общего содержания солей в природных водах и водных вытяжках из почв, основана на измерении электрической проводимости;

– кулонометрия, применяемая для определения кислорода в водах и газах, основана на измерении количества электричества, прошедшего через раствор.

*Хроматографические методы*, основанные на сорбционных процессах:

– распределительная хроматография на бумаге и в тонком слое, применяемая для разделения и идентификации микроколичеств органических и неорганических веществ;

- ионообменная хроматография, используемая для разделения органических и неорганических веществ;
- газожидкостная хроматография, наиболее перспективный метод анализа сложных смесей органических веществ.

### 14.3. Способы определения концентрации

Аналитический сигнал в спектре-фотометрии регистрируют в основном фотоэлектрическим методом, т. е. измеряют оптическую плотность растворов. Наиболее распространенным способом определения концентрации является метод градуировочного графика. Использование других приемов зависит от требуемой точности, приборных возможностей, характера определяемого вещества, наличия примесей и т. д. В ряде случаев аналитический сигнал фиксируют визуально (прибором служит глаз).

Существует несколько визуальных методов определения концентрации. Они не очень точны, однако их до сих пор применяют в полевых условиях при оценочных анализах.

#### *Визуальные методы*

Любое тело при прохождении через него полихроматического белого света (т. е. излучения, содержащего весь спектр длин волн видимой области) поглощает излучение определенных длин волн, пропуская все остальные. При этом пропущенное излучение воспринимается как цвет, дополнительный по отношению к поглощенному цвету. В табл. 14.2 приведены основные и дополнительные цвета и соответствующие им интервалы длин волн.

Таблица 14.2. Цвета видимого излучения

Интервал длин волн, нм	Цвет	
	основной	дополнительный
380—450	Фиолетовый	Желто-зеленый
450—495	Синий	Желтый
495 — 570	Зеленый	Фиолетовый
570—590	Желтый	Синий
590—620	Оранжевый	Зеленоватый
620—750	Красный	Сине-зеленый

Обычно появление характерной окраски при химической реакции используют в качественном анализе для обнаружения элементов. Глаз может лишь сравнить два излучения и указать, какое из них более (мее) интенсивно, но не может дать оценку интенсивности излучения, т. е. измерить разность интенсивностей или их отношение. Однако равенство световых потоков глаз фиксирует довольно точно – на этом свойстве и основаны визуальные количественные методы.

*Метод стандартных серий.* Метод заключается в сравнении окраски раствора неизвестной концентрации определяемого компонента с окраской стандартной серии растворов с известной концентрацией, т. е. с эталонными. Подбирают эталонный раствор, равный или более близкой по интенсивности исследуемому. Если интенсивность исследуемого раствора оказывается промежуточной между двумя соседними эталонами, то его концентрацию оценивают как среднюю между этими эталонами либо для большей точности, готовя новую стандартную серию с меньшими интервалами концентраций эталонов.

Для выполнения определения используют колориметрические пробирки (или цилиндры). Толщина слоя раствора должна быть во всех пробирках одинаковой. При интенсивной окраске растворы рассматривают сбоку, при слабой – сверху пробирки, увеличивая тем самым толщину слоя.

В зависимости от свойств определяемого вещества используют разные способы приготовления стандартных серий. Если вещество интенсивно окрашено, например перманганат-и дихромат-ионы, стандартную серию готовят из соответствующих солей –  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Если вещество слабо окрашено, то проводят химическую реакцию, добавляя реагенты, усиливающие окраску. Например, для более точного определения ионов меди добавляют аммиак; при этом вместо бледно-голубого аквакомплекса  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  получают аммиакат меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  ярко-синего цвета. Если вещество неустойчиво, то используют имитирующие растворы – это растворы устойчивых соединений, окрашенные так же, как исследуемое вещество. Например, для колориметрического определения кремния в виде неустойчивого во времени молибдено-кремниевого комплекса  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  желтого цвета применяют имитирующие растворы дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , устойчивого в растворах. Для этого готовят серию растворов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с такими концентрациями, чтобы окраска их совпала с таковой растворов молибдено-кремниевого комплекса. Такая

серия устойчива длительное время и может служить для экспрессных определений кремния. Имитирующие растворы можно заменить окрашенными стеклами. Наборы таких стекол для определения многих элементов выпускает промышленность.

Разновидностью метода стандартных серий являются определения с помощью индикаторной бумаги. Это обычная фильтровальная бумага, пропитанная раствором соответствующего реагента. Например, индикаторную бумагу для определения pH пропитывают смесью растворов индикаторов с разными значениями pH перехода окраски, для определения никеля – раствором диметил-глиоксима. Исследуемый раствор наносят на бумагу и сравнивают окраску пятна с окраской шкалы, прилагаемой к набору бумаги. Метод стандартных серий прост в исполнении и не требует подчинения растворов закону Бугера–Ламберта-Бера.

*Методы уравнивания окраски.* Эти методы основаны на уравнивании окраски раствора неизвестной концентрации вещества  $c_x$  с окраской раствора известной концентрации (эталон)  $c_{эт}$ . Окраску можно уравнивать изменением толщины слоя раствора или изменением ширины щели (диафрагмирование), через которую проходит световой поток.

При равенстве интенсивности окраски испытуемого и эталонного растворов  $A_x = A_{эт}$

$$\varepsilon l_x c_x = \varepsilon l_{эт} c_{эт}.$$

Поскольку значение  $\varepsilon$  одинаково, то  $l_x c_x = l_{эт} c_{эт}$  и  $c_x = c_{эт} l_{эт} / l_x$ .

Прием диафрагмирования используют в основном при фотоэлектрической регистрации аналитического сигнала. Простейшим прибором для работы по этому методу считают колориметр сливания (колориметр Генера). Он состоит из двух градуированных цилиндров с кранами. В один из них наливают окрашенный испытуемый раствор, а в другой – стандартный. Интенсивность окраски их рассматривают сверху вдоль оси цилиндров. Из цилиндра с более интенсивной окраской медленно выпускают раствор через кран до уравнивания окрасок. Записав толщину слоев по шкале обоих цилиндров, вычисляют концентрацию анализируемого раствора.

*Метод разбавления.* В этом случае готовят один стандартный раствор. К испытуемой жидкости прибавляют реактив, вызывающий окрашивание. Затем, разбавляя раствор, окрашенный сильнее, добиваются получения одинаковой окраски. Выполняют это в одинаковых длинных и узких градуированных цилиндрах. Поставив их рядом,

сравнивают окраски растворов в проходящем свете. Величину разбавления отсчитывают по делениям на цилиндре. Зная ее, а также концентрацию стандартного раствора, вычисляют концентрацию испытуемого. Например, если анализируемый раствор разбавили с 10 до 18,5 мл, то концентрация определяемого иона в нем перед разбавлением была в  $18,5 : 10 = 1,85$  раз больше, чем в стандартном. Для определения концентрации испытуемого раствора достаточно известную концентрацию стандартного раствора умножить на 1,85.

*Метод колориметрического титрования (метод дублирования).* Наливают в цилиндр испытуемый раствор и реактивы, вызывающие его окрашивание (например, к раствору  $\text{Fe}^{3+}$  добавляют азотную кислоту и тиоцианат аммония). В другой такой же цилиндр берут раствор, содержащий те же реактивы, но не содержащий определяемого иона (т. е.  $\text{Fe}^{3+}$ ), титруют его из бюретки стандартным раствором  $\text{Fe}^{3+}$  до тех пор, пока интенсивность окраски в обоих цилиндрах станет одинаковой. В конце определения объемы растворов в цилиндрах уравнивают добавлением воды. По затраченному объему стандартного раствора и его титру вычисляют концентрацию определяемого иона в исследуемом растворе. Метод неприменим, когда окрашивание раствора реактивом происходит медленно или требует специальной обработки (кипячения, фильтрования и т. п.).

Многие методы анализа совершенствуются главным образом под влиянием постоянного развития соответствующих разделов физики и на базе прогресса в приборостроении.

Общим для всех анализов являются:

- теория пробоотбора;
- метрология химического анализа;
- методика сопоставления методов и выбора их при решении конкретной задачи.

Метрология имеет большое значение в различных сферах, в том числе и в ФХМА.

#### 14.4. Фотометрический метод анализа

Фотометрические методы анализа основаны на избирательном **поглощении света** анализируемым веществом или его соединением с подходящим реагентом. Интенсивность поглощения можно измерять любым способом, независимо от характера окрашенного соединения. Точность метода зависит от способа измерения. Различают колориметрический, фотоколориметрический и спектрофотометрический методы.

В *колориметрическом* методе окраску анализируемого раствора **визуально** сравнивают с окраской стандартного. Однако визуально невозможно установить количественно, во сколько раз один раствор окрашен интенсивнее другого. В этом случае можно установить только одинаковую окраску анализируемого раствора при сравнении его со стандартным.

Каждое вещество поглощает (или отражает) определенное количество света. Величина поглощения (или отражения) света определяется природой анализируемого вещества и его концентрацией в растворе. Благодаря этому возможно качественное и количественное определение элементного (или молекулярного) состава вещества методом абсорбционной спектроскопии. Абсорбционный анализ подразделяют на спектрофотометрический и фотометрический методы.

*Фотоколориметрический* метод позволяет количественно определить интенсивность поглощения света анализируемым раствором с помощью фотоэлектроколориметров (иногда их называют просто фотоколориметрами). Для этого готовят серию стандартных растворов и вычерчивают зависимость светопоглощения определяемого вещества от его концентрации. Эта зависимость называется градуировочным графиком. В фотоколориметрах световые потоки, проходящие через раствор, имеют широкую область поглощения – 30–50 нм, поэтому свет здесь является полихроматическим. Это приводит к потере воспроизводимости, точности и избирательности анализа. Достоинство фотоколориметра заключается в простоте конструкции и высокой чувствительности благодаря большой светосиле источника излучения – лампы накаливания.

Более чувствительным и точным является *спектрофотометрический* метод. В используемых приборах – *спектрофотометрах* – световой пучок, проходящий через раствор, монохроматичен, т. е. имеет одну длину волны. Измерение поглощения света растворами на спектрофотометрах проводят при длине волны максимума поглощения. Это дает возможность в одном растворе анализировать вещества, максимумы поглощения, которых расположены при разных длинах волн. Так же, как и фотоколориметрический метод, спектрофотометрический основан на пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества.

*В основу фотометрических методов положено образование окрашенных соединений, интенсивность светопоглощения которых измеряется.* Окрашенные соединения в растворе образуются в результате

реакций окисления-восстановления и комплексообразования. ОВ-реакции, применяемые в фотометрии, например окисления  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$  протекают, как правило, практически до конца. У веществ в зависимости от их природы наиболее ярко выраженные полосы поглощения располагаются в разных областях спектра: в ультрафиолетовой (длина волн 200–400 нм), видимой (400–700 нм) и инфракрасной (800–25 000 нм). Соответственно этому абсорбционные спектральные определения производят в ультрафиолетовой, видимой и в инфракрасной областях спектра.

Колориметрия – один из наиболее простых методов фотометрического анализа. Она основана на измерении поглощения света окрашенными растворами в видимой части спектра. Колориметрический метод анализа был предложен русским химиком В. М. Севергиным в 1795 г. Растворы многих веществ имеют характерную окраску, обусловленную избирательным поглощением света ионами или молекулами. Например, окрашены комплексы  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  и некоторые другие. Нередко окрашивание появляется уже при растворении вещества в воде. Однако чаще окраску вызывают, прибавляя к раствору реактив, взаимодействующий с определяемым элементом или ионом. Так, собственная окраска ионов  $\text{Cu}^{2+}$  недостаточно интенсивна для колориметрирования. Поэтому, определяя содержание меди, на раствор действуют избытком  $\text{NH}_4\text{OH}$ , в результате чего получается комплексный ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  интенсивно-синего цвета.

Измеряя светопоглощение окрашенного раствора, или сравнивая полученную окраску с окраской раствора известной концентрации, определяют содержание окрашенного вещества в анализируемом растворе.

Зависимость между интенсивностью окраски раствора и содержанием в нем окрашенного вещества описывается *законом Бугера – Ламберта – Бера* и выражается уравнением:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon Cl},$$

где  $I$  – интенсивность потока света, прошедшего через раствор;

$I_0$  – интенсивность потока света, падающего на раствор;

$\varepsilon$  – коэффициент поглощения света – постоянная величина, зависящая от природы растворенного вещества (молярный коэффициент поглощения);

$C$  – молярная концентрация окрашенного вещества в растворе;

$l$  – толщина слоя светопоглощающего раствора, см.

Физический смысл закона Бугера – Ламберта – Бера состоит в следующем. *Растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой его концентрации и толщине слоя, а также при прочих равных условиях поглощают одну и ту же долю падающего на них света* (светопоглощение таких растворов одинаково).

Если прологарифмировать приведенное выше уравнение и изменить знаки на обратные, то оно принимает следующий вид:

$$\lg(I_0/I) = \varepsilon Cl.$$

Величина  $\lg(I_0/I)$  является важнейшей характеристикой окрашенного раствора, ее называют *оптической плотностью раствора  $D$*  (поглощением или экстинкцией, абсорбционностью):

$$D = \lg(I_0/I) = \varepsilon Cl.$$

Следовательно, *оптическая плотность раствора (абсорбционность) прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора.*

Это означает, что при одинаковой толщине слоя раствора и других равных условиях оптическая плотность тем больше, чем выше концентрация в растворе окрашенного вещества.

Из этого вытекает вывод, очень важный для колориметрического анализа. Если сравнивают два раствора с различной концентрацией какого-нибудь окрашенного вещества, то одинаковая интенсивность окраски этих растворов достигается при толщине их слоев, обратно пропорциональной концентрациям.

Отношение интенсивности монохроматического потока излучения, прошедшего через исследуемый объект, к интенсивности первоначального потока излучения называют *прозрачностью* или *пропусканием* (коэффициентом пропускания)  $T$  раствора:

$$T = I/I_0 = 10^{-\varepsilon Cl}.$$

Между оптической плотностью  $D$  и пропусканием  $T$  существует соотношение

$$D = -\lg T,$$

а если  $T$  выражают в процентах, то

$$D = \lg (1/T) 100 \quad \text{или} \quad D = 2 - \lg T.$$

Для определения концентрации  $C$  окрашенного раствора обычно измеряют его оптическую плотность  $D$  с помощью фотоэлектрического колориметра. При этом световой поток, проходя через кювету с анализируемым окрашенным раствором, попадает на фотоэлемент. Последний превращает световую энергию в электрическую, и возникающий электрический ток измеряют чувствительным гальванометром. Сила электрического тока, возникающего при действии световой энергии на фотоэлемент, прямо пропорциональна интенсивности освещения.

Помимо оптической плотности испытуемого раствора  $D_{\text{исп}}$  измеряют (при одинаковой толщине слоя) оптическую плотность стандартного раствора  $D_{\text{ст}}$ , концентрация которого точно известна.

Концентрацию испытуемого раствора вычисляют по формуле

$$C_{\text{исп}} = (D_{\text{исп}} / D_{\text{ст}}) C_{\text{ст}}$$

Все изложенное выше относится главным образом к прохождению через раствор монохроматического света и к его поглощению окрашенными растворами. Однако и при прохождении через растворы обычного («белого») света, состоящего из лучей с различной длиной волн, интенсивность окраски изменяется в зависимости от концентрации и толщины слоя раствора по закону Ламберта - Бера. Этот закон используют не только для колориметрических определений, основанных на измерении оптической плотности растворов, но также и для определений, основанных на сравнении окрасок растворов.

Допустим, что имеются два раствора одного и того же вещества с различной концентрацией. Обозначим концентрацию первого раствора через  $C_1$ , а толщину его слоя – через  $l_1$ . Интенсивность окраски слоя  $I_1$  прямо пропорциональна концентрации раствора и толщине слоя:  $I_1 = C_1 l_1$ , интенсивность окраски сравниваемого слоя второго раствора  $h$  соответственно равна  $I_2 = C_2 l_2$ . Если интенсивности окраски наблюдаемых слоев одинаковы, получим  $I_1 = I_2$ , или  $C_1 l_1 = C_2 l_2$ .

Следовательно, *при равенстве окрасок произведения концентрации на толщину слоя одинаковы для обоих растворов.*

Имея в виду испытуемый и стандартный растворы, можно написать:

$$C_{\text{исп}} l_{\text{исп}} = C_{\text{ст}} l_{\text{ст}} \quad \text{или} \quad C_{\text{исп}} = C_{\text{ст}} l_{\text{ст}} / l_{\text{исп}}$$

Таким образом, зная концентрацию стандартного раствора, легко вычислить концентрацию испытуемого. Следует иметь в виду, что за-

кон Бугера – Ламберта – Бера справедлив для весьма разбавленных растворов и область применения его ограничена рядом факторов (изменением концентрации водородных ионов, наличием посторонних электролитов, разбавлением раствора или изменением его температуры).

Выполнение колориметрических определений требует соблюдения определенных условий.

1. Испытуемый и стандартный растворы готовят совершенно одинаковым способом и в одинаковых сосудах; реактивы прибавляют в одинаковой последовательности. Температура сравниваемых растворов также должна быть одинакова.

2. Перед прибавлением реактива, вызывающего окраску, оба раствора должны быть бесцветны. При необходимости нежелательную окраску устраняют.

3. Если испытуемый раствор содержит какие-нибудь примеси, то и к стандартному раствору добавляют такое же количество этих примесей.

4. Интенсивность измеряемой окраски не должна быть у растворов ни слишком малой, ни слишком большой.

5. Необходимо, чтобы окраска растворов была достаточно устойчивой в течение всего времени, необходимого для колориметрирования. Обычно окраски сравнивают сейчас же после приготовления растворов.

6. Растворы колориметрируют по возможности быстро. Длительное наблюдение окраски утомляет глаза и снижает точность отсчета. Через каждые 10–15 секунд глазам дают отдыхать.

7. Концентрации сравниваемых растворов должны быть небольшими (не более 1–2 %) и не должны сильно отличаться друг от друга.

Не всегда стандартными окрашенными образцами для колориметрирования служат растворы. Образцы могут быть изготовлены из цветной пластмассы или представлять собой стандартные стекла, на которые нанесены желатиновые пленки с красителями. В качестве стандартов используют цветные таблицы с образцами окрасок.

Колориметрия обладает рядом преимуществ перед гравиметрией. Колориметрические определения выполняют гораздо быстрее. Если в гравиметрическом анализе химическая реакция является только началом определения, за которым следует ряд длительных операций, то в колориметрии после химической реакции сразу идет сравнение окрасок. Колориметрия отличается высокой чувствительностью. Например,

в 50 мл раствора она позволяет обнаружить  $1 \cdot 10^{-5}$  г марганца в виде  $\text{MnO}_4^-$ . Только при определении больших количеств того или иного иона гравиметрический и титриметрический методы дают более точные результаты.

Благодаря скорости определений, простоте методики, чувствительности и специфичности многих реакций, применяемых в колориметрии, она получила широкое распространение. Чаще всего ее применяют для определений микроколичеств (следов, примесей) различных элементов в почвах, растительном материале, рудах, сплавах, химических реактивах.

#### 14.5. Величины показателей основных токсичных элементов

Существуют две основные характеристики токсичности  $\text{LD}_{50}$  и  $\text{LD}_{100}$ . ЛД – аббревиатура летальной дозы, т. е. дозы, вызывающей при однократном введении гибель 50 или 100 % экспериментальных животных. Дозу обычно определяют в размерности концентрации. Токсичными считают все те вещества, для которых ЛД мала. Принята следующая классификация веществ по признаку острой токсичности ( $\text{DC}_{50}$  для крысы при пероральном введении, мг/кг):

Чрезвычайно токсичные .....	<5
Высокотоксичные.....	5–50
Умеренно токсичные .....	50–500
Малотоксичные.....	500–5 000
Практически нетоксичные .....	5 000–15 000
Практически безвредные.....	>15 000

Величина  $t_{05}$  характеризует время полувыведения токсина и продуктов его превращения из организма. Для разных токсинов оно может составлять от нескольких часов до нескольких десятков лет. Кроме  $\text{LD}_{50}$ ,  $\text{LD}_{100}$  и  $t_{05}$ , в токсикологических экспериментах на животных принято указывать еще и время 100 или 50 % гибели объектов. Но для этого такие эксперименты должны проводиться в течение многих месяцев и лет, а при существующем непродолжительном контроле можно отнести к малотоксичным веществам – высокотоксичные, но проявляющие свое негативное, губительное действие лишь через длительное время. Кроме этого, необходимо учитывать еще ряд факторов. Это и индивидуальность различных экспериментальных животных, и различное распределение токсинов в органах и тканях, и биотрансформация токсинов, которая затрудняет их определение в организме.

При хронической интоксикации решающее значение приобретает способность вещества проявлять кумулятивные свойства, т. е. накапливаться в организме и передаваться по пищевым цепям. Необходимо также учитывать комбинированное действие нескольких чужеродных веществ при одновременном и последовательном поступлении в организм и их взаимодействие с макро- и микронутриентами пищевых продуктов (так как человек может получать в течение всей жизни вместе с пищей целый комплекс чужеродных веществ либо в виде контаминантов-загрязнителей, либо в виде добавок к пищевым продуктам).

Комбинированный эффект является результатом физических или химических взаимодействий, индукции или ингибирования ферментных систем, других биологических процессов. Действие одного вещества может быть усилено или ослаблено под влиянием других веществ.

Различают два основных эффекта: **антагонизм** – эффект воздействия двух или нескольких веществ, при котором одно вещество ослабляет действие другого вещества (например, действие ртути и селена в организме животных и человека); **синергизм** – эффект воздействия, превышающий сумму эффектов воздействия каждого фактора (например, комбинированное воздействие хлорсодержащих соединений, фосфорорганических пестицидов, комбинированное воздействие ксенобиотиков и некоторых медикаментов).

В связи с хроническим воздействием посторонних веществ на организм человека и возникающей опасностью отдаленных последствий важнейшее значение приобретают *канцерогенное* (возникновение раковых опухолей), *мутagenное* (качественные и количественные изменения в генетическом аппарате клетки) и *тератогенное* (аномалии в развитии плода, вызванные структурными, функциональными и биохимическими изменениями в организме матери и плода) действия ксенобиотиков.

На основе токсикологических критериев (с точки зрения гигиены питания) международными организациями ООН – ВОЗ, ФАО и др., а также органами здравоохранения отдельных государств приняты следующие базисные (основные) показатели: ПДК, ДСД и ДСП.

**ПДК** (предельно допустимая концентрация) – предельно допустимые количества чужеродных веществ в атмосфере, воде, продуктах питания с точки зрения безопасности их для здоровья человека. ПДК в продуктах питания – установленное законом предельно допустимое с точки зрения здоровья человека количество вредного (чужеродного) вещества. Эти концентрации, которые при ежедневном воздействии в

течение длительного времени не могут вызывать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья, обнаруживаемых современными методами исследований, в жизни настоящего и последующих поколений.

**ДСД** (допустимая суточная доза) – ежедневное поступление вещества, которое не оказывает негативного влияния на здоровье человека в течение всей жизни.

**ДСП** (допустимое суточное потребление) – величина, рассчитываемая как произведение ДСД на среднюю величину массы тела (60 кг).

Токсичные элементы (в частности, некоторые тяжелые металлы) составляют обширную и весьма опасную в токсикологическом отношении группу веществ. Обычно рассматривают 14 элементов: Hg, Pb, Cd, As, Sb, Sn, Zn, Al, Be, Fe, Cu, Ba, Cr, Pt. Разумеется, не все перечисленные элементы являются ядовитыми, некоторые из них необходимы для нормальной жизнедеятельности человека и животных. Поэтому часто трудно провести четкую границу между биологически необходимыми и вредными для здоровья человека веществами.

В большинстве случаев реализация того или иного эффекта зависит от концентрации. При повышении оптимальной физиологической концентрации элемента в организме может наступить интоксикация, а дефицит многих элементов в пище и воде может привести к достаточно тяжелым и трудно распознаваемым явлениям недостаточности.

Для большинства продуктов установлены ПДК токсичных элементов, к детским и диетическим продуктам предъявляются более жесткие требования. Наибольшую опасность из вышеназванных элементов представляют ртуть, свинец, кадмий.

Защитным эффектом при воздействии ртути на организм человека обладают цинк и особенно селен. Предполагают, что защитное действие селена обусловлено деметилированием ртути и образованием нетоксичного соединения – селено-ртутного комплекса.

Неполноценное питание, дефицит в рационе кальция, фосфора, железа, пектинов, белков (или повышенное поступление кальциферола) увеличивают усвоение свинца, а следовательно – его токсичность. Допустимая суточная доза (ДСД) свинца составляет 0,007 мг/кг; величина ПДК в питьевой воде – 0,05 мг/л.

Известна способность кадмия нарушать обмен железа и кальция. Все это может привести к широкому спектру заболеваний: гипертоническая болезнь, анемия, ишемическая болезнь сердца, почечная недостаточность и др. Отмечены канцерогенный, мутагенный и тератогенные эффекты кадмия. По рекомендациям ВОЗ, допустимая суточная доза (ДСД) кадмия – 1 мкг/кг массы тела.

Большое значение в профилактике интоксикации кадмием имеет правильное питание (включение в рацион белков, богатых серосодержащими аминокислотами, аскорбиновой кислоты, железа, цинка, селена, кальция), контроль за содержанием кадмия (полярнографический, атомно-абсорбционный анализы) и исключение из рациона продуктов, богатых кадмием.

Остатки сельскохозяйственных ядохимикатов, применяемых в растениеводстве представляют наиболее значительную группу загрязнителей, так как присутствуют почти во всех пищевых продуктах. В эту группу загрязнителей входят пестициды (бактерициды, фунгициды, инсектициды, гербициды и др.), удобрения, регуляторы роста растений, средства против прорастания, средства, ускоряющие созревание плодов.

Пестициды – химические средства защиты растений. В настоящее время в мировой практике используют около 10 тыс. наименований пестицидных препаратов на основе 1 500 действующих веществ, которые относятся к различным химическим группам. Наиболее распространены следующие: хлорорганические, фосфорорганические, карбаматы (производные карбаминовой кислоты), ртутьорганические, синтетические пиретроиды и медьсодержащие фунгициды.

С гигиенических позиций принята следующая классификация пестицидов:

– по токсичности при однократном поступлении через желудочно-кишечный тракт пестициды делятся на сильнодействующие ядовитые вещества ( $ДЦ_{50}$  до 50 мг/кг), высокотоксичные ( $ЛД_{50}$  от 50 до 200 мг/кг), среднетоксичные ( $ЛД_{50}$  от 200 до 1 000 мг/кг), малотоксичные ( $ЛД_{50}$  более 1 000 мг/кг);

– по кумулятивным свойствам пестициды делятся на вещества, обладающие:

- сверхкумуляцией (коэффициент кумуляции меньше 1);
- выраженной кумуляцией (коэффициент кумуляции от 1 до 3);
- умеренной кумуляцией (коэффициент кумуляции от 3 до 5);
- слабовыраженной кумуляцией (коэффициент кумуляции больше 5);

– по стойкости пестициды делятся на очень стойкие (время разложения на нетоксичные компоненты свыше 2 лет), стойкие (от 0,5 до 1 года), умеренно стойкие (от 1 до 6 мес), малостойкие (1 мес).

Нарушения гигиенических норм хранения, транспортировки и применения пестицидов, низкая культура работы с ними приводят к их накоплению в кормах, продовольственном сырье и пищевых продуктах,

а способность аккумулироваться и передаваться по пищевым цепям – к их широкому распространению и негативному влиянию на здоровье человека. Применение пестицидов и их роль в борьбе с различными вредителями в повышении урожайности сельскохозяйственных культур, их влиянии на окружающую среду и здоровье человека вызывают неоднозначные оценки различных специалистов.

С 1986 г. в нашей стране действует автоматизированный мониторинг, обеспечивающий информацию об уровнях пестицидов и других хлорорганических соединений в продуктах питания. Результаты мониторинга последних лет показывают возрастание общего содержания пестицидов в продуктах растительного и животного происхождения. Особенно это касается таких продуктов, как картофель, репчатый лук, капуста, помидоры, огурцы, морковь, свекла, яблоки, виноград, пшеница, ячмень, рыба прудов и водохранилищ, молоко. Причем повышение допустимого уровня содержания пестицидов в 5 и более раз следует понимать как экстремальное загрязнение, а оно наблюдается, к сожалению, в широком ассортименте продуктов питания.

Нитраты широко распространены в природе, они являются нормальными метаболитами любого живого организма как растительного, так и животного, даже в организме человека в сутки образуется и используется в обменных процессах более 100 мг нитратов. При потреблении в повышенном количестве нитраты ( $\text{NO}_3^-$ ) в пищеварительном тракте частично восстанавливаются до нитритов ( $\text{NO}_2^-$ ). Механизм токсического действия нитритов в организме заключается в их взаимодействии с гемоглобином крови и в образовании метгемоглобина, неспособного связывать и переносить кислород. Нитраты сами по себе не обладают выраженной токсичностью, однако одноразовый прием 1–4 г нитратов вызывает у людей острое отравление, а доза 8–14 г может оказаться смертельной.

Согласно данным ФАО/ВОЗ, ДСД нитрита составляет 0,2 мг/кг массы тела, исключая грудных детей. Острая интоксикация отмечается при одноразовой дозе с 200–300 мг, летальный исход при 300–2 500 мг. Токсичность нитритов будет зависеть от пищевого рациона, индивидуальных особенностей организма, в частности, от активности фермента метгемоглобинредуктазы, способного восстанавливать метгемоглобин в гемоглобин. Из нитритов в присутствии различных аминов могут образовываться N-нитрозоамины, 80 % из которых обладают канцерогенным, мутагенным, тератогенным действием, причем канцерогенное действие этих соединений определяющее. Наибольшее

распространение получили такие нитрозосоединения как N-нитрозодиметиламин (*НДМА*), N-нитрозодизтиламин (*НДЭА*) и т. д.

Основными источниками поступления нитратов и нитритов в организм человека являются, в первую очередь, растительные продукты.

Регуляторы роста растений (РРР) – соединения различной химической природы, оказывающие влияние на процессы роста и развития растений и применяемые в сельском хозяйстве с целью увеличения урожайности, улучшения качества растениеводческой продукции, облегчения уборки урожая, а в некоторых случаях – для увеличения сроков хранения растительных продуктов.

К этой группе можно отнести и некоторые гербициды, которые в зависимости от концентрации могут проявлять и стимулирующее действие.

Регуляторы роста растений можно разделить на две группы: природные и синтетические.

*Природные РРР* – это естественные компоненты растительных организмов, которые выполняют функцию фитогормонов: ауксины, гибберелины, цитокинины, абсциссовая кислота, эндогенный этилен и др. В процессе эволюции в организме человека выработались соответствующие механизмы биотрансформации, и поэтому природные РРР не представляют какой-либо опасности для организма человека.

*Синтетические РРР* – это соединения, являющиеся с физиологической точки зрения аналогами эндогенных фитогормонов, либо соединения, способные влиять на гормональный статус растений. Их получают химическим или микробиологическим путем. Наиболее важные РРР, выпускаемые промышленно под различными коммерческими названиями, в своей основе являются производными арил- или арилоксиалифатических карбоновых кислот, индола, пиримидина, пиридазина, пирадола. Например, широко используются препараты – производные сульфанилмочевины.

Синтетические РРР, в отличие от природных, оказывают негативное влияние на организм человека как ксенобактерии. Однако степень опасности большинства РРР до конца не изучена, предполагается их отрицательного влияния на внутриклеточный обмен за счет образования токсичных промежуточных соединений. Кроме того, некоторые синтетические РРР сами могут проявлять токсические свойства. Они обладают повышенной стойкостью в окружающей среде и сельскохозяйственной продукции, где обнаруживаются в остаточных количе-

ствах. Это, в свою очередь, увеличивает их потенциальную опасность для здоровья человека.

Почва загрязняется токсичными химическими веществами, поступающими из сточных вод, промышленных выбросов в атмосферу и выхлопных газов автотранспорта, а также пестицидами, применяемыми для обработки растений. Значительный вклад в загрязнение почвы вносят бытовые и промышленные свалки, где скапливаются отходы, опасные для живых организмов и растений.

От автотранспорта (выхлопные газы двигателей и продукты истирания автомобильных покрышек) в воздух и почву поступают канцерогенные вещества. Автомобильное топливо, содержащее этилированные присадки и хлорорганические соединения, а также промышленные выбросы хлорфенола и выбросы мусоросжигательных заводов загрязняют воздух и почву диоксинами. Загрязнение почвы компонентами антигололедных смесей значительно ухудшает экологию больших городов и мегаполисов в зимнее время. Дорожная «химия» на основе хлорида кальция приводит к образованию на мостовых, тротуарах и газонах своеобразного «коктейля» из хлорида кальция, воды от тающего снега, бензина и машинного масла от автомобилей, антикоррозионных реагентов и почвы, смываемой с газонов.

Под действием дорожной «химии» уничтожается плодородный слой почвы, гибнут дождевые черви и многие полезные насекомые, засыхают кустарники. Уличная грязь и химические реагенты вместе с талым (а также переработанным в «таялках») снегом попадают в реки и водоемы, что имеет пагубные последствия для их обитателей – исчезают многие виды рыб. Едкие антигололедные смеси травмируют лапы собак и кошек. Испарения антигололедного «коктейля» могут послужить причиной плохого самочувствия людей.

*Предельно допустимой концентрацией в почве (ПДК в почве)* называется максимальная концентрация загрязняющего почву вещества, не вызывающая негативного прямого и косвенного воздействия на природную среду и здоровье человека.

*Ориентировочная допустимая концентрация (ОДК) химического соединения в почве* устанавливается расчетным путем. Это временный гигиенический норматив, срок действия которого 3 года.

ПДК и ОДК устанавливаются в основном для пахотного слоя почвы и выражаются в миллиграммах на 1 кг почвы (мг/кг).

## Раздел III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Лекция 15. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

15.1. Предмет органической химии.

15.2. Классификация органических соединений.

15.3. Основные положения теории химического строения А. М. Бутлерова.

15.4. Типы изомерии.

15.5. Классификация органических реакций. Понятие о механизме реакции.

#### 15.1. Предмет органической химии

Органические вещества являются материальными носителями жизни на Земле. Каждая живая клетка содержит десятки органических соединений, в том числе таких сложных, как липиды, белки, углеводы, нуклеиновые кислоты, гормоны, витамины, которые находятся в постоянных взаимопревращениях, обеспечивая жизнедеятельность растений. В сложном комплексе физико-химических процессов, протекающих в организме и составляющих основу жизни, участвуют преимущественно органические вещества. Изучение химического состава органических веществ и живых организмов, а также закономерностей химических реакций, лежащих в основе биохимических превращений, дает возможность управлять процессами жизнедеятельности с целью повышения производства в овощеводстве и растениеводстве.

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 отличаются от неорганических рядом характерных особенностей:

- почти все органические вещества горят или легко разрушаются при нагревании с окислителями, выделяя  $\text{CO}_2$  (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 (точка кипения, точка плавления).

Органическая химия имеет исключительно важное научное и практическое значение. Объектом ее исследований в настоящее время являются более 20 миллионов 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.

## 15.2. Классификация органических соединений

Многочисленность и разнообразие органических соединений требует особого внимания к их классификации. В основу этой классификации положены два главных структурных признака молекул:

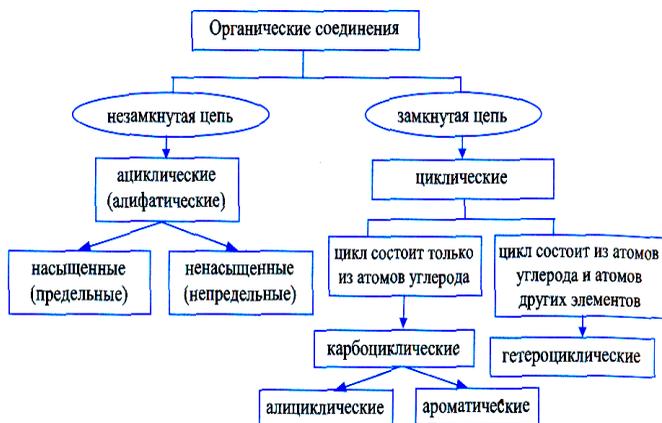
- строение углеродной цепи;

- 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 С–С и непредельные (ненасыщенные), включающие кратные связи С=С и С≡С.

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 различающиеся 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.

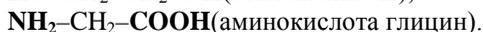
Соединения, в состав которых входят только углерод и водород, называются углеводородами. Другие более многочисленные, органические соединения можно рассматривать как производные углеводородов, которые образуются при введении в углеводороды функциональных групп, содержащих другие элементы. В зависимости от при-

роды функциональных групп органические соединения делят на классы (табл. 15.1). Некоторые наиболее характерные функциональные группы и соответствующие им классы соединений приведены в таблице.

Таблица 15.1. **Важнейшие функциональные группы**

Функциональная группа		Класс соединения
Обозначение	Название	
—F, —Cl, —Br, —I	Галоген	Галогенопроизводные углеводородов
—OH	Гидроксил	Спирты, фенолы
>C=O	Карбонил	Альдегиды, кетоны
—COOH	Карбоксил	Карбоновые кислоты
—NH <sub>2</sub> , >NH, >N—	Аминогруппа	Амины
—NO <sub>2</sub>	Нитрогруппа	Нитросоединения
—SO <sub>3</sub> H	Сульфогруппа	Сульфокислоты

В состав молекул органических соединений могут входить две или более одинаковые или различные функциональных групп. Например:



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. В каждом гомологическом ряду последующий член ряда отличается от предыдущего на группу —CH<sub>2</sub>— (гомологическая разница). Все члены одного гомологического ряда имеют сходное строение и близкие химические свойства.

### 15.3. 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.

#### 15.4. Типы изомерии

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 разное строение и, следовательно, разные свойства. В зависимости от характера отличий в строении изомеров различают структурную и пространственную изомерию.

### Типы изомерии:

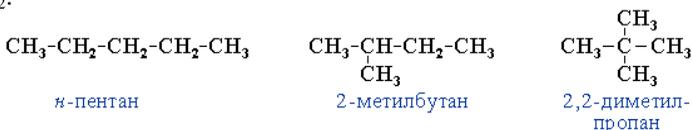
1. Структурная.

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)*



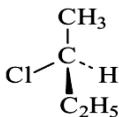
*Пространственные изомеры (стереоизомеры)* при одинаковом составе и одинаковом химическом строении различаются пространственным расположением атомов в молекуле. Пространственными изомерами являются *оптические* и *цис-транс* изомеры (шарики разного цвета обозначают разные атомы или атомные группы):



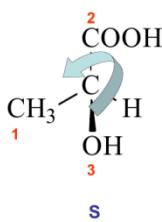
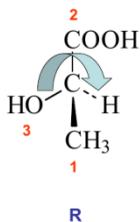
Молекулы таких изомеров несовместимы в пространстве. Наглядное представление о пространственном строении молекул дают их трехмерные модели. Для графического изображения стереоизомеров используются стереохимические и проекционные формулы. Стереои́зомерия играет важную роль в органической химии. Подробнее эти вопросы рассматриваются при изучении соединений отдельных классов.

Изомеры, образующиеся за счет свободного вращения вокруг простых связей, носят название **конформеров**. Небольшие молекулы могут принимать в растворе множество конформаций. Макромолекулы такие, как белки и нуклеиновые кислоты имеют вполне определенные конформации, стабилизированные благодаря внутримолекулярным взаимодействиям.

Еще один вид изомерии возникает в том случае, когда в молекуле имеется хиральный центр. 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 пользуются *R/S-номенклатурой*



### 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. Правовращающаяся 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**.



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.

## 15.5. Классификация органических реакций. Понятие о механизме реакции

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.

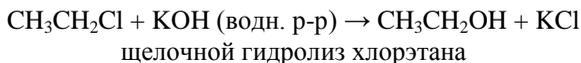
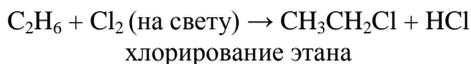
Если процесс сопровождается изменением степени окисления атома углерода в органическом соединении, то выделяют также реакции окисления и восстановления. Окисление и восстановление органических веществ может проходить по какому-либо из названных выше типов реакций.

### *Реакции замещения*

Атом или атомная группировка в молекуле органического соединения замещается на другой атом (или атомную группировку):  
 $AB + C \rightarrow AC + B$ .

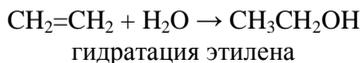
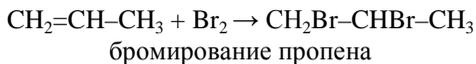
Реакции этого типа можно рассматривать как реакции обмена, но в органической химии предпочтительней термин «замещение», поскольку

ку в обмене участвует (замещается) лишь меньшая часть органической молекулы. Примеры:



### *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:



К реакциям присоединения относятся также реакции полимеризации:  $nA \rightarrow A_n$ .

Например, образование полиэтилена:  $n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ .

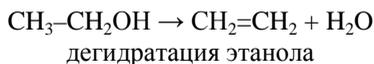
### *Реакции отщепления*

В реакции отщепления (элиминирования) происходит отрыв атомов или атомных групп от молекулы исходного вещества при сохранении ее углеродного скелета.  $A \rightarrow B + C$ . Например:

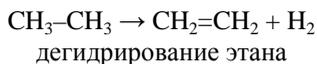
- отщепление хлороводорода (при действии на хлоралкан спиртовым раствором щёлочи)



- отщепление воды (при нагревании спирта с серной кислотой)

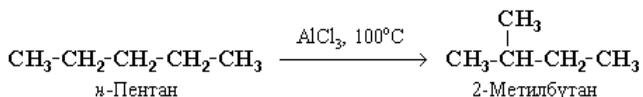


- отщепление водорода от алкана (в присутствии катализатора)



### *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:  $A \rightarrow B$ . 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:  $A \rightarrow B + C + \dots$

К этому типу реакций относится процесс крекинга – расщепление углеродного скелета крупных молекул при нагревании и в присутствии катализаторов:  $C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m+2} + C_pH_{2p}$  ( $n = m + p$ );

например,  $C_{10}H_{22} \rightarrow C_5H_{12} + C_5H_{10}$ .

Реакции разложения при высокой температуре называют пиролизом, например:  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ , пиролиз метана (1000 °C).

### *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 присо-

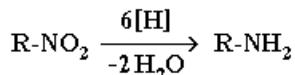
единения, отщепления, замещения и т. п. Если атом углерода в органической молекуле окисляется (отдает электроны более электроотрицательному атому), то этот процесс относят к реакциям окисления, так как продукт восстановления окислителя (обычно неорганическое вещество) не является конечной целью данной 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:  $^{-3}\text{CH}_3\text{-}^{-1}\text{CH}_2\text{-OH}$ .

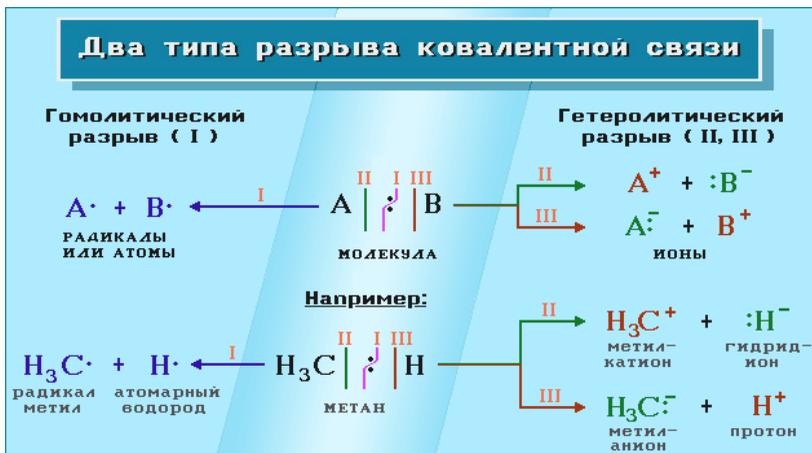
### *Классификация реакций по механизму разрыва связей*

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.

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:

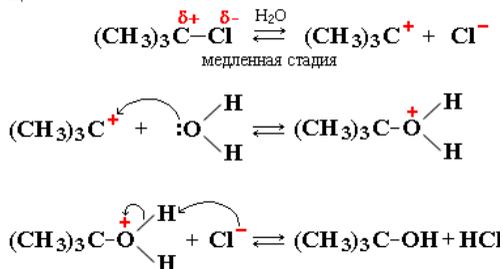
- повышенная температура (часто реакцию проводят в газовой фазе);
- действие света или радиоактивного излучения;
- присутствие соединений – источников свободных радикалов (инициаторов);
- присутствие неполярных растворителей.

Реакции, в которых происходит гетеролитический разрыв связей и образуются промежуточные частицы ионного типа, называются ион-

ными 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).

Общая схема реакции:  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH} + \text{HCl}$ .

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:

$\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$  и другие карбокатионы,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ .

Незаполненность внешнего электронного уровня в электрофиле показана на примере  $\text{AlCl}_3$ .

Электрофильное присоединение:

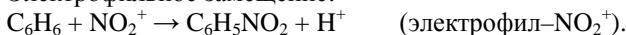
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  (электрофил  $-\text{H}^+$  в составе  $\text{HCl}$ )

Стадии:



Механизм электрофильного присоединения обозначается символом  $Ad_E$  (по первым буквам английских терминов:  $Ad$  – addition [присоединение],  $E$  – electrophile [электрофил]).

Электрофильное замещение:



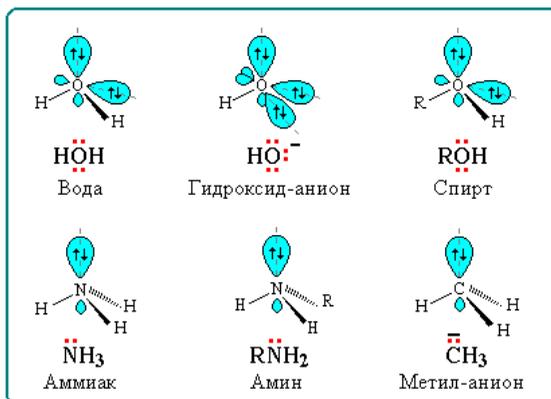
Катион  $\text{NO}_2^+$  образуется в смеси конц. кислот  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Обозначение механизма –  $S_E$  ( $S$  – substitution [замещение]).

*Нуклеофильные реакции.*

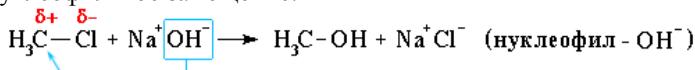
Нуклеофильной называется реакция, в которой молекула органического вещества подвергается действию нуклеофильного реагента. Нуклеофильные («любящие ядро») реагенты, или нуклеофилы – это частицы (анионы или молекулы), имеющие неподеленную пару электронов на внешнем электронном уровне. Примеры нуклеофильных частиц:  $\text{H}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ .

Строение некоторых нуклеофильных реагентов



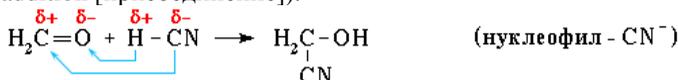
Благодаря подвижности  $\pi$ -электронов, нуклеофильными свойствами обладают также молекулы, содержащие  $\pi$ -связи:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и т.п. Это объясняет, почему этилен  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  и бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$ , имея неполярные углерод-углеродные связи, вступают в ионные реакции с электрофильными реагентами. Примеры нуклеофильных реакций

Нуклеофильное замещение:



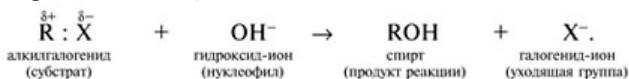
Механизм нуклеофильного замещения обозначается символом  $S_N$  (по первым буквам английских терминов:  $S$  – substitution [замещение],  $N$  – nucleophile [нуклеофил]).

Нуклеофильное присоединение: Обозначение механизма –  $Ad_N$  ( $Ad$  – addition [присоединение]).

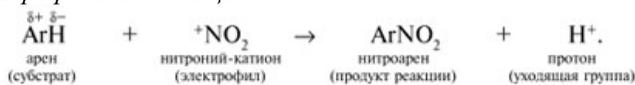


Примеры ионных реакций разных типов.

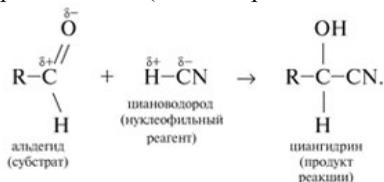
*Нуклеофильное замещение:*



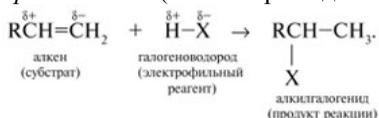
*Электрофильное замещение:*



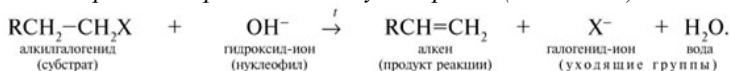
*Нуклеофильное присоединение (сначала присоединяется  $\text{CN}^-$ , потом  $\text{H}^+$ ):*



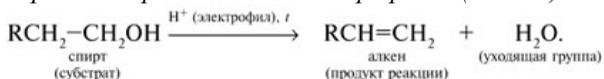
*Электрофильное присоединение (сначала присоединяется  $\text{H}^+$ , потом  $\text{X}^-$ ):*



*Элиминирование при действии нуклеофилов (оснований):*



*Элиминирование при действии электрофилов (кислот):*



## Лекция 16. УГЛЕВОДОРОДЫ

16.1. Классификация углеводов.

16.2. Алканы.

16.3. Непредельные углеводороды.

16.4. Арены.

### 16.1. Классификация углеводов

Углеводороды – органические соединения, в состав которых входят только два элемента: углерод и водород. Например:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  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, так как 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.

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 «алейфар» – «жир»), так как 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 (n-) 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  $C_6H_6$ ).

2. По степени насыщенности различают:

- насыщенные (предельные) углеводороды (алканы и циклоалканы), в которых имеются только простые связи С–С и отсутствуют кратные связи;
- ненасыщенные (непредельные), содержащие наряду с одинарными связями С–С двойные и (или) тройные связи (алкены, алкадиены, алкины, циклоалкены, циклоалкины).



## 16.2. Алканы

*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 ( $-\text{CH}_2-$ ). 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 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 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 С);

$\text{CH}_3-\text{CH}_3$  или  $\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{H}$  – 2-й гомолог – этан (2 атома С);

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  – 3-й гомолог – пропан (3 атома С);

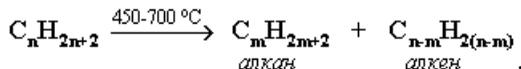
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  гомолог – бутан (4 атома С).

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.

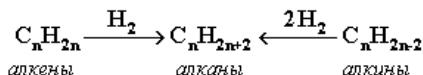
Насыщенный атом углерода в алканах связан с четырьмя другими атомами. Следовательно, его состояние соответствует  $sp^3$ -гибридизации. В этом случае каждая из четырех  $sp^3$ -гибридных АО углерода участвует в осевом ( $\sigma$ -) перекрывании с  $s$ -АО водорода или с  $sp^3$ -АО другого атома углерода, образуя  $\sigma$ -связи  $\text{C}-\text{H}$  или  $\text{C}-\text{C}$ . 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):

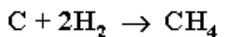


При крекинге алканы получаются вместе с непредельными соединениями (алкенами). Этот способ важен тем, что при разрыве молекул высших алканов получается очень ценное сырье для органического синтеза: пропан, бутан, изобутан, изопентан и др.

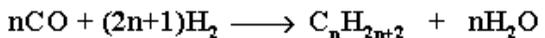
Гидрирование непредельных углеводородов:



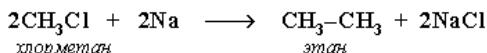
Газификация твердого топлива (при повышенной температуре и давлении, катализатор Ni):



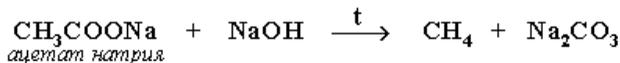
Из синтез-газа (CO + H<sub>2</sub>) получают смесь алканов:



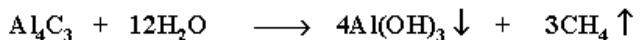
Реакция Вюрца: синтез более сложных алканов из галогенопроизводных с меньшим числом атомов углерода:



Из солей карбоновых кислот сплавление со щелочью (реакция Дюма)



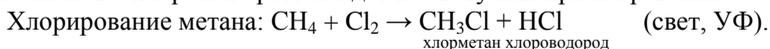
Разложение карбидов металлов (метанидов) водой:



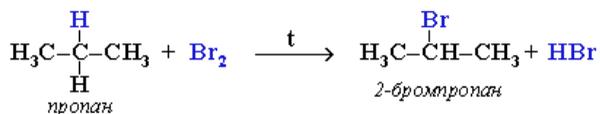
## Химические свойства алканов

*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.

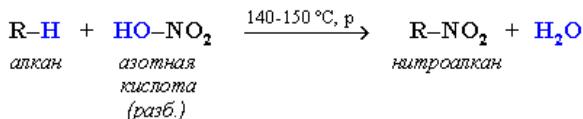
Галогенирование алканов – реакция замещения одного или более атомов водорода в молекуле алкана на галоген. Продукты реакции называют галогеналканами или галогенопроизводными алканов. Реакция алканов с хлором и бромом идет на свету или при нагревании.



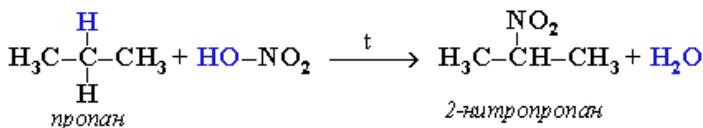
При хлорировании или бромировании алкана с вторичными или третичными атомами углерода легче всего идет замещение водорода у третичного атома, труднее – у вторичного и еще труднее – у первичного. Это объясняется большей устойчивостью третичных и вторичных углеводородных радикалов по сравнению с первичными вследствие делокализации неспаренного электрона. Поэтому, например, при бромировании пропана основным продуктом реакции является 2-бромпропан:



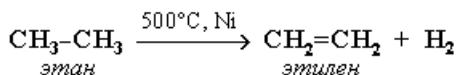
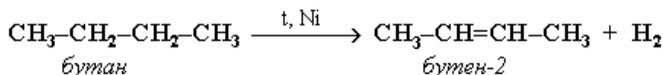
Алканы обесцвечивают раствор брома при нагревании, вступая в реакцию радикального замещения. На алканы действует разбавленная азотная кислота при нагревании и давлении. В результате происходит замещение атома водорода на остаток азотной кислоты – нитрогруппу NO<sub>2</sub>. Эту реакцию называют реакцией нитрования, а продукты реакции – нитросоединениями.



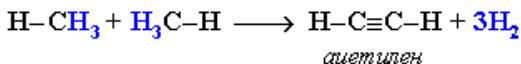
При нитровании алканов также соблюдается порядок реакционной способности С–Н-связей, характерный для реакций радикального замещения:



*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:

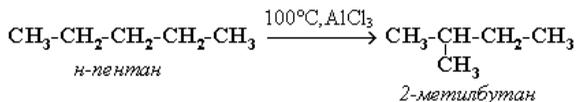


При  $t = 1500^\circ\text{C}$  происходит межмолекулярное дегидрирование метана по схеме:



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 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.

При обычной температуре алканы не вступают в реакции даже с сильными окислителями ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$  и т. п.). При внесении в открытое пламя алканы горят. При этом в избытке кислорода происходит их полное окисление до  $\text{CO}_2$ , где углерод имеет высшую степень окисления +4, и воды. Горение углеводородов приводит к разрыву всех связей C–C и C–H и сопровождается выделением большого количества тепла (экзотермическая реакция).

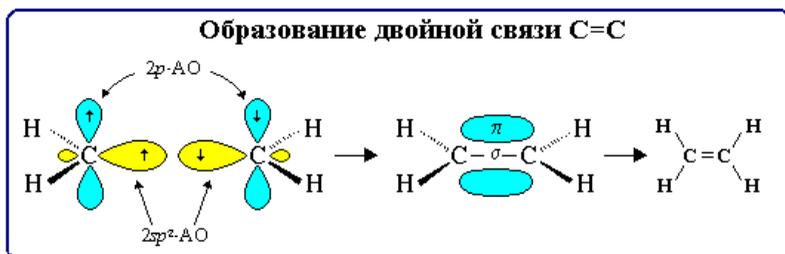
Предельные углеводороды находят широкое применение в самых разнообразных сферах жизни и деятельности человека. Газообразные алканы (метан и пропан-бутановая смесь) используются в качестве ценного топлива. Жидкие углеводороды составляют значительную долю в моторных и ракетных топливах и используются в качестве растворителей. 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.

### 16.3. Непредельные углеводороды

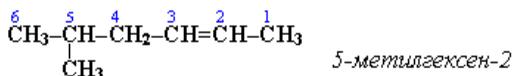
**Алкены** – это углеводороды, которые имеют одну двойную связь при атоме углерода в  $sp^2$ -гибридизации. Общая формула  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . По систематической номенклатуре названия алкенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса **-ан** на **-ен**:

2 атома C → этан → этен; 3 атома C → пропан → пропен и т. д.

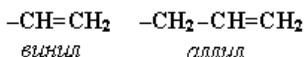
Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя двойную связь (т.е. она может быть не самой длинной).



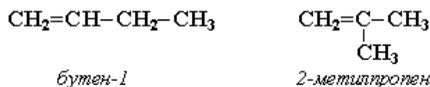
Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к двойной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение двойной связи, ставится обычно после суффикса *-ен*. Например:



Для простейших алкенов применяются также исторически сложившиеся названия: этилен (этен), пропилен (пропен), бутилен (бутен-1), изобутилен (2-метилпропен) и т. п. В номенклатуре различных классов органических соединений наиболее часто используются следующие одновалентные радикалы алкенов:



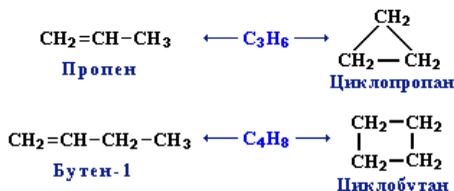
Изомерия углеродного скелета (начиная с  $\text{C}_4\text{H}_8$ ):



Изомерия положения двойной связи (начиная с  $\text{C}_4\text{H}_8$ ):



Межклассовая изомерия с циклоалканами, начиная с  $\text{C}_3\text{H}_6$ :



Пространственная изомерия алкенов. Вращение атомов вокруг двойной связи невозможно без ее разрыва. Это обусловлено особенностями строения  $\pi$ -связи ( $\pi$ -электронное облако сосредоточено над и под плоскостью молекулы). Вследствие жесткой закреплённости 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  $\pi$ -связи.

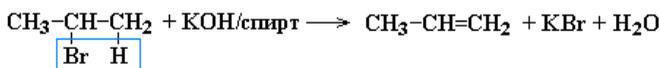
Так, в молекуле бутена-2  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$  группы  $\text{CH}_3$  могут находиться либо по одну сторону от двойной связи в цис-изомере, либо по разные стороны в транс-изомере.

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:

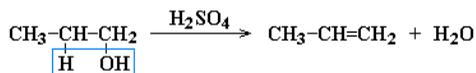


Отщепление (элиминирование) двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними  $\pi$ -связи.

Дегидрогалогенирование галогеналканов при действии спиртового раствора щелочи:



Дегидратация спиртов при повышенной температуре (выше  $140^\circ\text{C}$ ) в присутствии водоотнимающих реагентов:

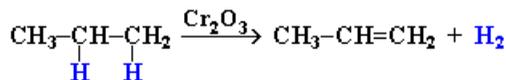


Реакции элиминирования идут в соответствии с правилом Зайцева: отщепление атома водорода в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации происходит преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода. Такие алкены обладают более низкой энергией.

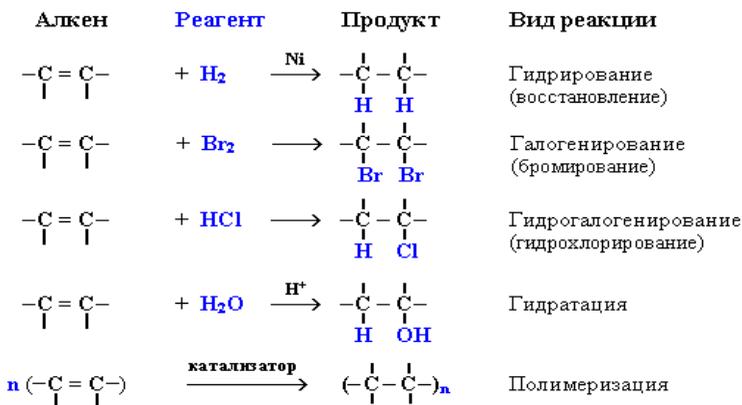
Дегалогенирование дигалогеналканов, имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, при действии активных металлов:



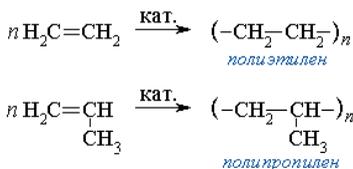
Дегидрирование алканов при  $500^\circ\text{C}$ :



Реакции присоединения к алкенам идут по месту разрыва двойной связи. Алкены вступают в разнообразные реакции присоединения.

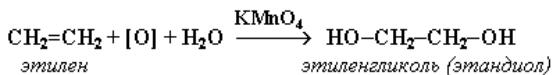


Полимеризация – реакция образования высокомолекулярного соединения (полимера) путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного. Реакции полимеризации алкенов идут за счет присоединения по кратным связям:



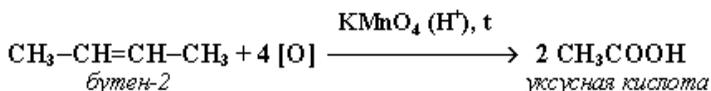
*Реакции окисления алкенов.* Строение продуктов окисления алкенов зависит от условий реакции и природы окислителя.

Мягкое окисление алкенов водным раствором перманганата калия приводит к образованию двухатомных спиртов (реакция Вагнера):

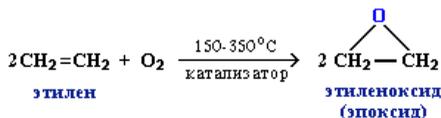


В ходе этой реакции происходит обесцвечивание фиолетовой окраски водного раствора  $\text{KMnO}_4$ . Поэтому она используется как качественная реакция на алкены. При жестком окислении алкенов кипя-

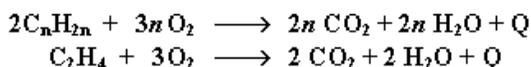
щим раствором  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи:



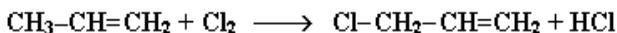
Промышленное значение имеет частичное окисление алкенов с образованием циклических оксидов, которые широко используются в органическом синтезе:



Полное окисление (горение):



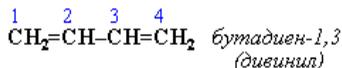
Газообразные гомологи алкенов образуют с воздухом взрывчатые смеси. При нагревании до  $500^\circ\text{C}$  возможно радикальное замещение атома водорода при соседнем к двойной связи атоме углерода:



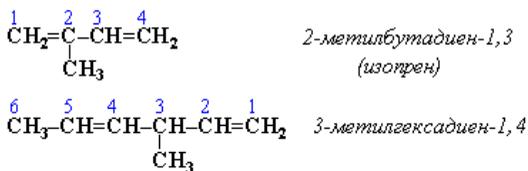
Алкены применяются в качестве исходных продуктов в производстве полимерных материалов (пластмасс, каучуков, пленок) и других органических веществ. Этилен (этен)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  используется для получения полиэтилена, политетрафторэтилена (тефлона), этилового спирта, уксусного альдегида, галогенопроизводных и многих других органических соединений. Применяется как средство для ускоренного созревания фруктов. Пропилен (пропен)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2-\text{CH}_3$  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 ИУРАС 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 угле-

рода), в которых последняя буква заменяется окончанием *-диен*. Местоположение двойных связей указывается в конце названия, а заместителей – в начале названия. Например:



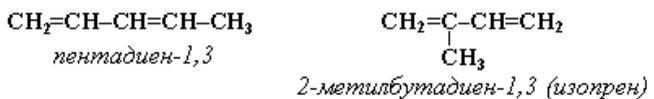
Название «дивинил» происходит от названия радикала  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  «винил».



*Изомерия сопряженных диенов.* Структурная изомерия  
Изомерия положения сопряженных двойных связей:

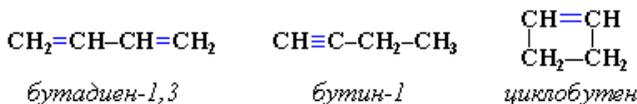


Изомерия углеродного скелета:



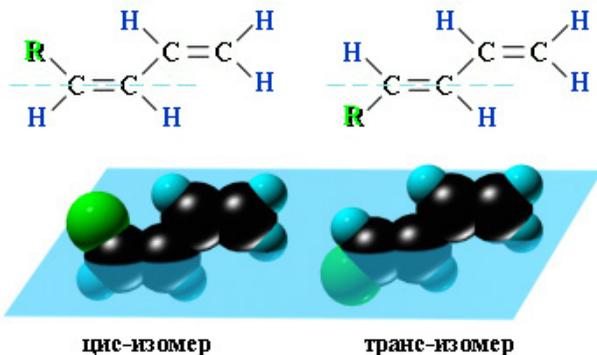
Межклассовая изомерия с алкинами и циклоалкенами.

Например, формуле  $\text{C}_4\text{H}_6$  соответствуют следующие соединения:



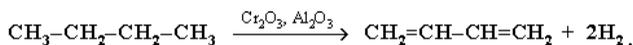
Пространственная изомерия. Диены, имеющие различные заместители при углеродных атомах у двойных связей, подобно алкенам, проявляют цис-транс-изомерию.

### Пространственные изомеры диенов

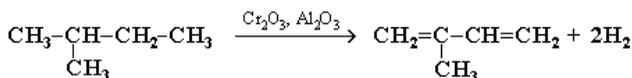


Кроме того, возможен поворот по  $\sigma$ -связи, разделяющей двойные связи, приводящий к поворотным изомерам. Некоторые химические реакции сопряженных диенов идут избирательно только с определенным поворотным изомером.

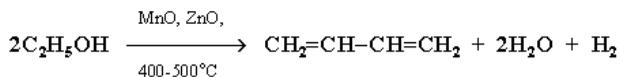
Общие способы получения диенов аналогичны способам получения алкенов. Каталитическое двухстадийное дегидрирование алканов (через стадию образования алкенов). Этим путем получают в промышленности дивинил из бутана, содержащегося в газах нефтепереработки и в попутных газах:



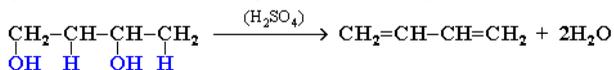
Каталитическим дегидрированием изопентана (2-метилбутана) получают изопрен:



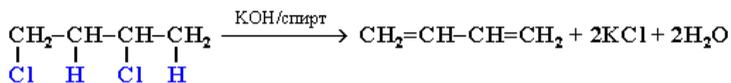
Синтез дивинила по Лебеву:



Дегидратация гликолей (двухатомных спиртов, или алкандиолов):

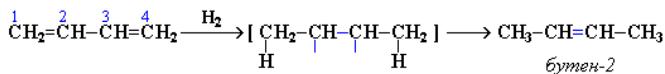


Действие спиртового раствора щелочи на дигалогеналканы (дегидрогалогенирование):

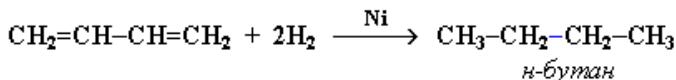


*Реакции присоединения к сопряженным диенам.*

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>:

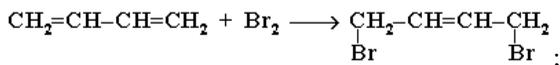


В присутствии катализатора Ni получается продукт полного гидрирования:

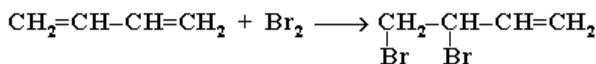


Галогенирование.

1,4-присоединение:



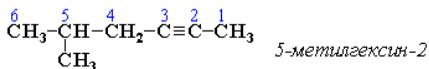
1,2-присоединение:



При избытке брома присоединяется еще одна его молекула по месту оставшейся двойной связи с образованием 1,2,3,4-тетрабромбутана.

**Алкины** – это углеводороды, которые имеют одну тройную связь при атоме углеводорода в *sp*-гибридизации. Общая формула C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>. По систематической номенклатуре названия ацетиленовых углеводородов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса *-ан* на *-ин*.

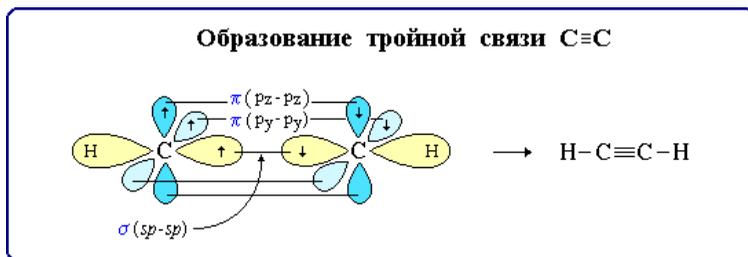
Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя тройную связь (т. е. она может быть не самой длинной). Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к тройной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение тройной связи, ставится обычно после суффикса **-ин**. Например:



Для простейших алкенов применяются также исторически сложившиеся названия: ацетилен (этин), аллилен (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  $sp$ -гибридизованными 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.



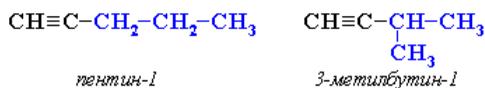
$\sigma$ -связи, образуемые  $sp$ -гибридными орбиталями углерода, располагаются на одной прямой (под углом  $180^\circ$  друг к другу). Поэтому молекула ацетилена имеет линейное строение.

*Структурная изомерия.*

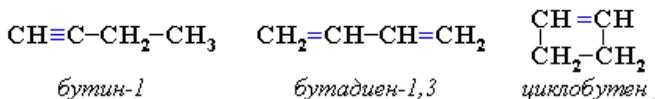
Изомерия положения тройной связи (начиная с  $\text{C}_4\text{H}_6$ ):



Изомерия углеродного скелета (начиная с C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>):

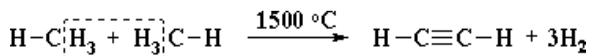


Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами, начиная с C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>:



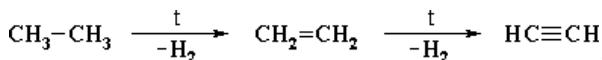
Пространственная изомерия относительно тройной связи в алкинах не проявляется, так как заместители могут располагаться только одним способом – вдоль линии связи.

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 со временем контакта 0,1–0,01 секунды. Столь малое время нагревания обусловлено тем, что ацетилен при такой температуре может разлагаться на углерод и водород.

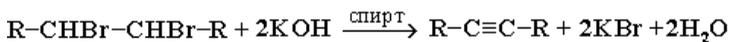
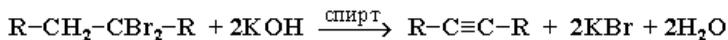
Пиролиз этана или этилена:



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):

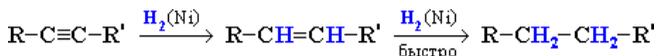


2) удлинение цепи (алкилирование ацетиленидов) при действии на ацетилениды алкилгалогенидами:



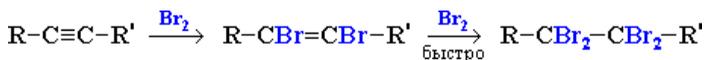
*Реакции присоединения к алкинам.*

Гидрирование. В присутствии металлических катализаторов (Pt, Ni) алкины присоединяют водород с образованием алкенов (разрывается первая  $\pi$ -связь), а затем алканов (разрывается вторая  $\pi$ -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.

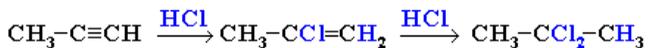
Галогенирование. Электрофильное присоединение галогенов к алкинам протекает медленнее, чем для алкенов (первая  $\pi$ -связь разрывается труднее, чем вторая):



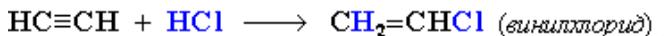
Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция). Реакции взаимодействия с галогенами идет при н.у. или с катализатором AlCl<sub>3</sub>:



Гидрогалогенирование. Продукты присоединения к несимметричным алкинам определяются правилом Марковникова:



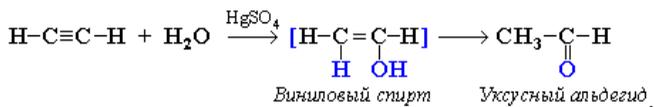
Гидрохлорирование ацетилена используется в одном из промышленных способов получения винилхлорида:



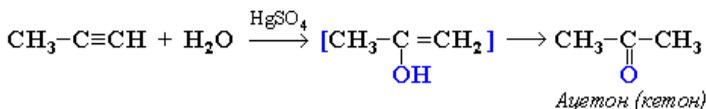
Винилхлорид является исходным веществом (мономером) в производстве поливинилхлорида (ПВХ).

Гидратация (реакция Кучерова). Присоединение воды происходит в присутствии катализатора соли ртути(II) и идет через образование не-

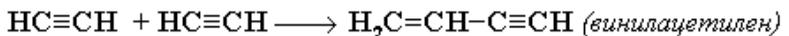
устойчивого непредельного спирта, который изомеризуется в уксусный альдегид (в случае ацетилена):



или в кетон (в случае других алкинов):



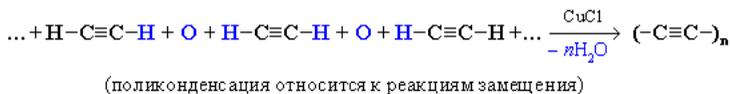
Полимеризация. Димеризация под действием водно-аммиачного раствора CuCl:



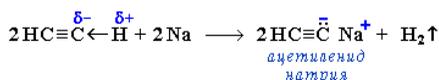
Тримеризация ацетилена над активированным углем приводит к образованию бензола (реакция Зелинского):



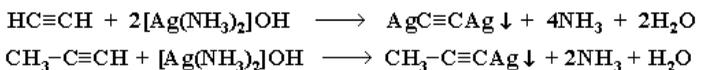
Возможно образование молекул, содержащих большее число звеньев ацетилена как циклического, так и линейного строения (–CH=CH–CH=CH–CH=CH–). Такие полимеры обладают полупроводниковыми свойствами). Высокомолекулярное вещество – карбин (одна из аллотропных модификаций углерода) – образуется не в результате полимеризации ацетилена, а при окислительной поликонденсации ацетилена в присутствии CuCl:



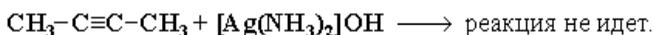
*Образование солей.* Ацетилен и его гомологи с концевой тройной связью R–C≡C–H (алкины-1) вследствие полярности связи C(sp)-H проявляют слабые кислотные свойства: атомы водорода могут замещаться атомами металла. При этом образуются соли – ацетилениды:



Ацетилениды щелочных и щелочноземельных металлов используются для получения гомологов ацетилена. При взаимодействии ацетилена (или  $R-C\equiv C-H$ ) с аммиачными растворами оксида серебра или хлорида меди(I) выпадают осадки нерастворимых ацетиленидов:



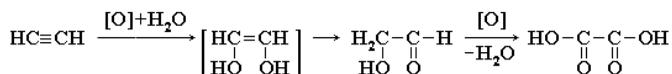
Если тройная связь находится не на конце углеродной цепи, то кислотные свойства отсутствуют (нет подвижного атома водорода) и ацетилениды не образуются:



*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  $C-C$  (разрушаются только  $\pi$ -связи).



При сгорании алкинов происходит их полное окисление до  $CO_2$  и  $H_2O$ . Горение ацетилена сопровождается выделением большого количества тепла ( $Q = 1300$  кДж/моль):  $2C_2H_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O$ .

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 ви-  
 нилацетилен  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ . Ацетилен используется для получения  
 самых разнообразных веществ.

## 16.4. Арены

Ароматическими соединениями(аренами) называются плоские со-  
 сопряженные системы с числом  $\pi$ -электронов  $4n + 2$ . Арены имеют об-  
 щую формулу  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ , ( $n \geq 6$ ). Бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  – родоначальник аромати-  
 ческих углеводов.

$\pi$ -Электронное облако  
 в молекуле бензола

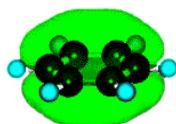
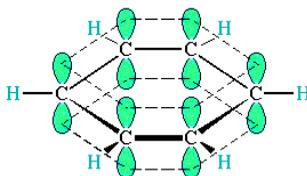
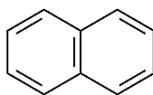


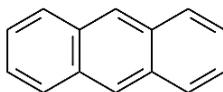
Схема делокализации  
 $\pi$ -электронов



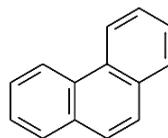
Полиядерные арены



нафталин



антрацен

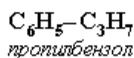
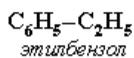
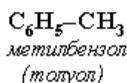


фенантрен

Атом углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации связан с двумя сосед-  
 ними атомами углерода и атомом водорода тремя  $\sigma$ -связями. Валент-  
 ные углы между каждой парой  $\pi$ -связей равны  $120^\circ$ . Таким образом,  
 скелет  $\sigma$ -связей представляет собой правильный шестиугольник, в ко-  
 тором все атомы углерода и все  $\sigma$ -связи  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{H}$  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 обра-  
 зуют единое циклическое  $\pi$ -электронное облако, сосредоточенное над  
 и под плоскостью кольца.

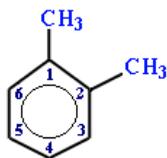
Гомологи бензола – соединения, образованные заменой одного или  
 нескольких атомов водорода в молекуле бензола на углеводородные  
 радикалы (R):  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{R}$  алкилбензол. Широко используются тривиаль-  
 ные названия (толуол, ксилол, кумол и т. п.). Систематические назва-

ния строят из названия углеводородного радикала (приставка) и слова бензол (корень):



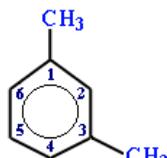
Если радикалов два или более, их положение указывается номерами атомов углерода в кольце, с которыми они связаны. Нумерацию кольца проводят так, чтобы номера радикалов были наименьшими. Например:

1,2-Диметилбензол



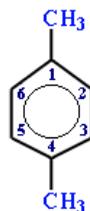
*орто*-ксилол  
(*о*-ксилол)

1,3-Диметилбензол



*мета*-ксилол  
(*м*-ксилол)

1,4-Диметилбензол



*пара*-ксилол  
(*п*-ксилол)

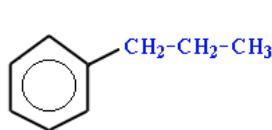
Для дизамещенных бензолов  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$  используется также и другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают перед тривиальным названием соединения приставками:

*орто*- (*о*-) заместители у соседних атомов углерода кольца, т. е. 1,2-;

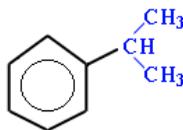
*мета*- (*м*-) заместители через один атом углерода (1,3-);

*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:  $\text{C}_6\text{H}_5-$  (фенил) и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$  (бензил).



*н*-Пропилбензол

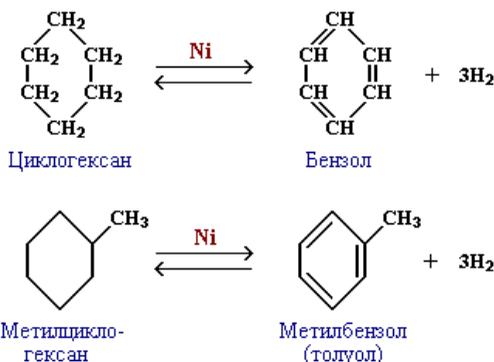


Изопропилбензол  
(кумол)

Пространственная изомерия относительно бензольного кольца в алкилбензолах отсутствует.

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.

### Дегидрирование циклогексана и его алкильных производных

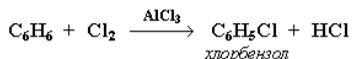


При дегидрировании этилбензола образуется производное бензола с непредельной боковой цепью – винилбензол (стирол) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=CH<sub>2</sub> (исходное вещество для получения ценного полимера полистирола).

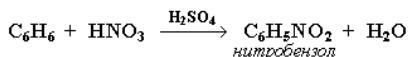
Реакции получения аренов указывают на взаимосвязь между различными группами углеводородов и на возможность их превращения друг в друга.

### Химические свойства аренов

Галогенирование. Замещение атома водорода в бензольном кольце на галоген происходит в присутствии катализаторов AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> и т.п. (кислот Льюиса):



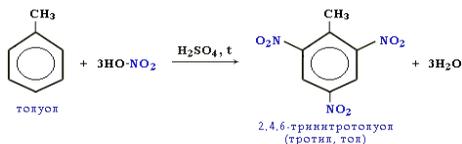
Нитрование. Бензол реагирует с нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот):



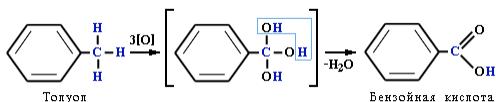
Алкилирование. Замещение атома водорода в бензольном кольце на алкильную группу (алкилирование) происходит в присутствии катализаторов  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  (кислот Льюиса).



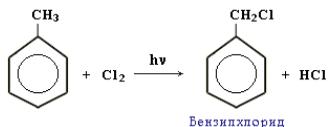
Замещение в алкилбензолах. Гомологи бензола (алкилбензолы) более активно вступают в реакции замещения по сравнению с бензолом. Например, при нитровании толуола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  может происходить замещение не одного, а трех атомов водорода с образованием 2,4,6-тринитротолуола:



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):



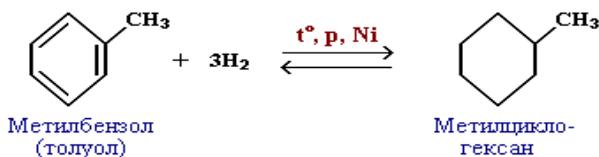
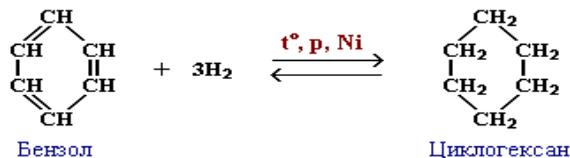
Легче, чем в алканах, протекают реакции радикального замещения в боковой цепи алкилбензолов:



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.

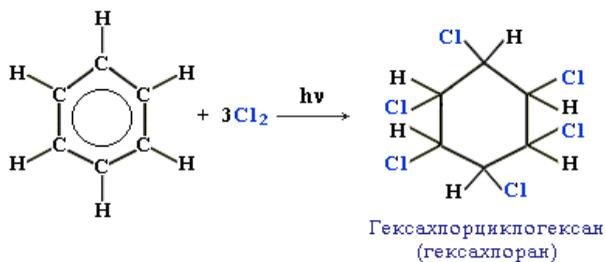
### Гидрирование бензола и его гомологов



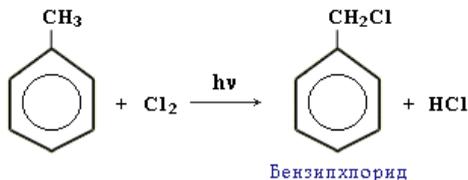
Эта реакция является обратной образованию бензола при дегидрировании циклогексана.

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).

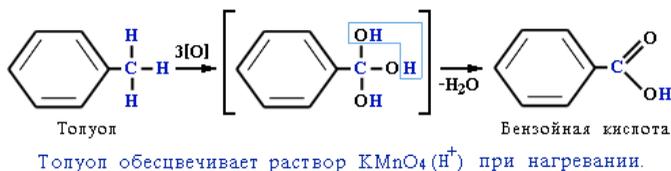
### Радикальное хлорирование на свету



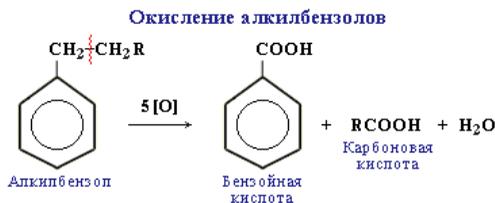
Применение гексахлорана в настоящее время запрещено из-за его токсичности для человека и животных. Заметим, что в случае гомологов бензола более легко происходит реакция радикального замещения атомов водорода в боковой цепи:



*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:

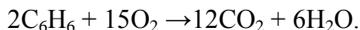


Окисление других гомологов (этилбензол, пропилбензол и т. д.) также приводит к образованию бензойной кислоты. Разрыв связи при этом происходит между двумя ближайшими к кольцу атомами углерода в боковой цепи.



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:



## Лекция 17. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ И СПОСОБНОСТИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

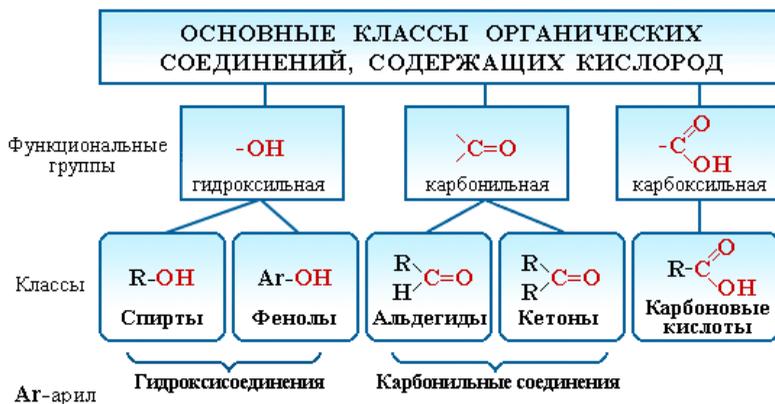
17.1. Классификация кислородсодержащих органических соединений.

17.2. Спирты и фенолы.

17.3. Альдегиды и кетоны.

### 17.1. Классификация кислородсодержащих органических соединений

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.

## 17.2. Спирты и фенолы

**Спирты** – соединения алифатического ряда, содержащие одну или несколько гидроксильных групп. Общая формула спиртов с одной гидроксигруппой  $R-OH$ . Спирты классифицируют по различным структурным признакам.

По числу гидроксильных групп спирты подразделяются на:

- одноатомные (одна группа  $-OH$ );
- многоатомные (две и более групп  $-OH$ ).

Современное название многоатомных спиртов – полиолы (диолы, триолы и т. д).

Примеры:

- двухатомный спирт –  $HO-CH_2-CH_2-OH$  этиленгликоль (этан-диол);

- трехатомный спирт –  $HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$  глицерин (пропантриол-1,2,3).

В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана гидроксигруппа, различают спирты

- первичные  $R-CH_2-OH$ ;
- вторичные  $R_2CH-OH$ ;
- третичные  $R_3C-OH$ .



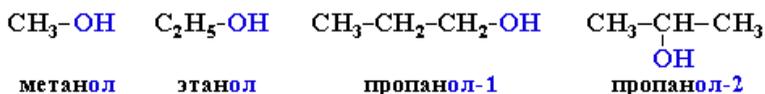
В многоатомных спиртах различают первично-, вторично- и третичноспиртовые группы. Например, молекула трехатомного спирта глицерина содержит две первичноспиртовые ( $HO-CH_2-$ ) и одну вторичноспиртовую ( $-CH(OH)-$ ) группы.

По строению радикалов, связанных с атомом кислорода, спирты подразделяются на:

- предельные, или алканола (например,  $CH_3CH_2-OH$ );
- непредельные, или алкенола ( $CH_2=CH-CH_2-OH$ );
- ароматические ( $C_6H_5CH_2-OH$ ).

Систематические названия даются по названию углеводорода с добавлением суффикса *-ол* и цифры, указывающей положение гидроксигруппы (если это необходимо).

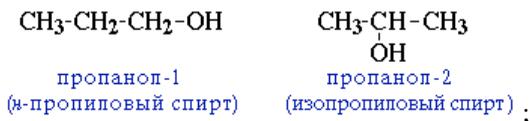
Например:



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>):



- углеродного скелета (начиная с C<sub>4</sub>); например, формуле C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH соответствует 4 структурных изомера:



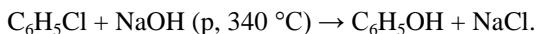
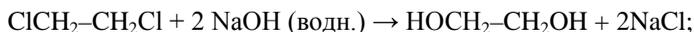
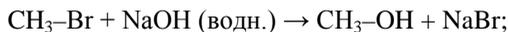
- межклассовая изомерия с простыми эфирами (например, этиловый спирт  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$  и диметилвый эфир  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ ).

**Фенолы** – гидроксисоединения, в молекулах которых OH-группы связаны непосредственно с бензольным ядром.



### Получение спиртов и фенолов

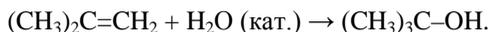
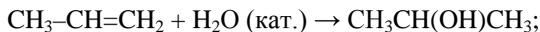
1. Щелочной гидролиз галогенуглеводородов:



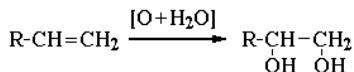
2. Гидратация алкенов:



Присоединение воды к несимметричным алкенам идет по правилу Марковникова с образованием вторичных и третичных спиртов:



3. Гликоли получают окислением алкенов щелочным раствором  $\text{KMnO}_4$ :



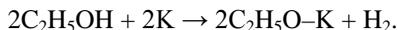
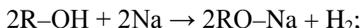
4. Кумольный способ получения фенола. Преимущества метода: безотходная технология (выход полезных продуктов >99 %) и экономичность. В настоящее время кумольный способ используется как основной в мировом производстве фенола.



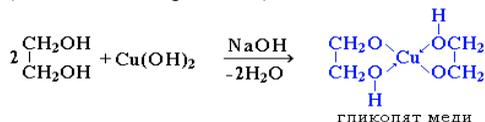
### Химические свойства спиртов и фенолов

*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:  $\text{CH}_3\text{OH} > \text{первичные} > \text{вторичные} > \text{третичные}$ . 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 – алкоколяты:

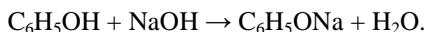


Многоатомные спирты с OH-группами у соседних атомов углерода (этиленгликоль, глицерин и т.п.) являются более сильными кислотами, чем одноатомные спирты. Такие спирты, в отличие от одноатомных, взаимодействуют с раствором гидроксида меди(II) в присутствии щелочи, образуя комплексные соединения, окрашивающие раствор в ярко-синий цвет (качественная реакция):



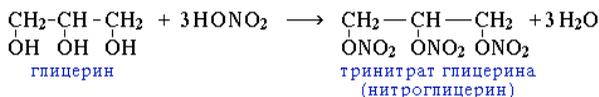
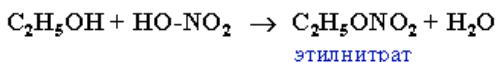
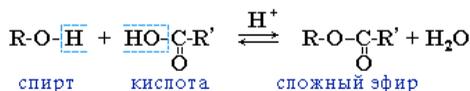
Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты и вода, так как за счет участия неподеленной электронной пары кислорода в сопряжении с  $\pi$ -электронной системой бензольного кольца полярность связи O–H увеличивается.

Фенолы реагируют с гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов, образуя соли – феноляты:



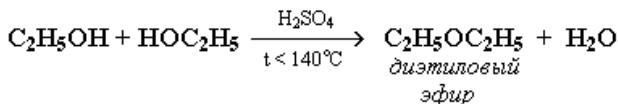
Для обнаружения фенолов используется качественная реакция с хлоридом железа(III). Одноатомные фенолы дают устойчивое сине-фиолетовое окрашивание, что связано с образованием комплексных соединений железа.

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).



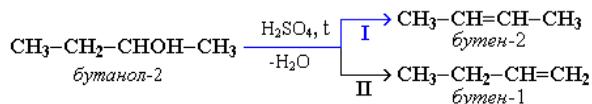
Реакционная способность одноатомных спиртов в этих реакциях убывает от первичных к третичным. Фенолы не образуют сложные эфиры в реакциях с кислотами.

При межмолекулярной дегидратации спиртов также происходит нуклеофильное замещение: OH-группа в одной молекуле спирта замещается на группу OR другой молекулы.



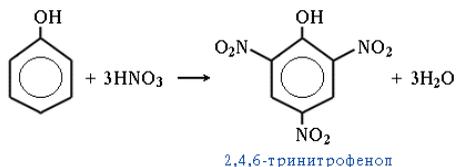
Реакции отщепления водорода при окислении и дегидрировании. Реакции дегидратации спиртов. Отщепление воды от молекул спирта (дегидратация спиртов) в зависимости от условий происходит как

внутримолекулярная или межмолекулярная реакция. Внутримолекулярная дегидратация спиртов с образованием алкенов идет в присутствии концентрированной серной кислоты при повышенной температуре. В тех случаях, когда возможны 2 направления реакции, например:

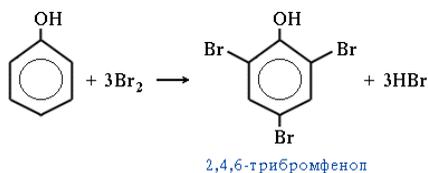


Дегидратация идет преимущественно в направлении I, т. е. по правилу Зайцева – с образованием более замещенного алкена (водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода).

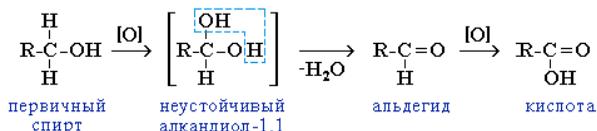
Взаимное влияние атомов в молекуле фенола проявляется не только в особенностях поведения гидроксигруппы, но и в большей реакционной способности бензольного ядра. Гидроксильная группа повышает электронную плотность в бензольном кольце, особенно, в орто- и пара-положениях. Поэтому фенол значительно активнее бензола вступает в реакции замещения в ароматическом кольце. 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):



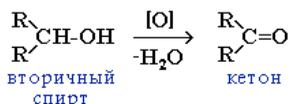
Галогенирование. Фенол легко при комнатной температуре взаимодействует с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-трибромфенола (качественная реакция на фенол):



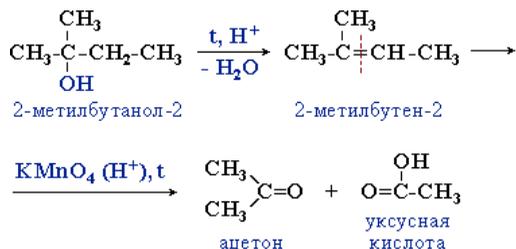
Реакции окисления. Окислители –  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{O}_2$  + катализатор. Легкость окисления спиртов уменьшается в ряду: первичные  $\geq$  вторичные  $\gg$  третичные. Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот.



При окислении вторичных спиртов образуются кетоны.

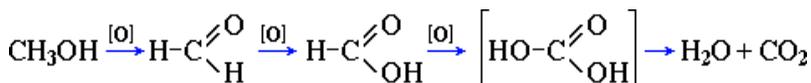


Третичные спирты более устойчивы к действию окислителей. Они окисляются только в жестких условиях (кислая среда, повышенная температура), что приводит к разрушению углеродного скелета молекулы и образованию смеси продуктов (карбоновых кислот и кетонов с меньшей молекулярной массой). Процесс идет через стадию дегидратации спирта с последующим деструктивным (жестким) окислением алкена. Например:



Предельное окисление гидроксисоединений до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  происходит при их горении, например:  $2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Полное окисление метанола идет схеме:



При сгорании спиртов выделяется большое количество тепла.



Благодаря высокой экзотермичности реакции горения этанола, он считается перспективным и экологически чистым заменителем бензинового топлива в двигателях внутреннего сгорания. В лабораторной практике этанол применяется как горючее для «спиртовок».

### 17.3. Альдегиды и кетоны

**Альдегиды.** Систематические названия альдегидов строят по названию соответствующего углеводорода с добавлением суффикса *-аль*. Нумерацию цепи начинают с карбонильного атома углерода. Тривиальные названия производят от тривиальных названий тех кислот, в которые альдегиды превращаются при окислении.

$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  метаналь, муравьиный альдегид (формальдегид).

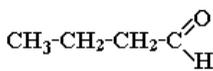
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$  этаналь, уксусный альдегид (ацетальдегид).

Систематические названия кетонов несложного строения производят от названий радикалов (в порядке увеличения) с добавлением слова кетон (радикально-функциональная номенклатура ИЮПАК).

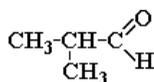
В более общем случае название кетона строится по названию соответствующего углеводорода и суффикса *-он*; нумерацию цепи начинают от конца цепи, ближайшего к карбонильной группе (заместительная номенклатура ИЮПАК). Примеры:  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$  – диметилкетон, пропанон (ацетон);  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CO-CH}_3$  – метилпропилкетон, пентанон-2.

Для альдегидов и кетонов характерна структурная изомерия.

Изомерия альдегидов: изомерия углеродного скелета, начиная с  $\text{C}_4$

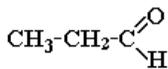


бутаналь

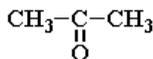


2-метилпропаналь

межклассовая изомерия с кетонами, начиная с  $\text{C}_3$



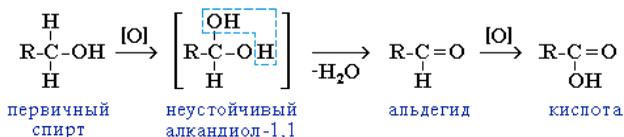
пропаналь



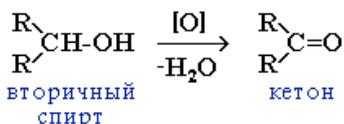
пропанон  
(ацетон)

## Получение альдегидов и кетонов

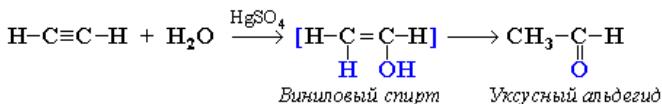
Окисление спиртов. Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот.



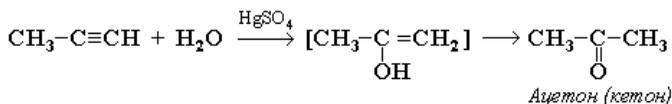
При окислении вторичных спиртов образуются кетоны.



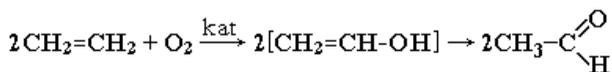
Гидратация алкинов (реакция Кучерова). Присоединение воды к ацетилену в присутствии солей ртути(II) приводит к образованию ацетальдегида:



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.

### *Химические свойства альдегидов на примере формальдегида*

1. Восстановление:  $\text{HCOH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$  метанол.

2. Присоединение HCN:  $\text{НСОН} + \text{НСН} \rightarrow \text{NC-CH}_2\text{OH}$  оксинитрил.
3. Присоединение гидросульфита натрия.  
 $\text{НСОН} + \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{NaO}_3\text{S-CH}_2\text{OH}$ .
4. Присоединение спиртов.  
 $\text{НСОН} + 2\text{НОСН}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{-O-CH}_3$  диметилацеталь.
5. Тримеризация.  $3\text{НСОН} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  триоксиметилен.
6. Окисление – реакция серебряного зеркала.  
 $\text{НСОН} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{НСООН} + 2\text{Ag}$ .
7. С гидросиламином.  $\text{НСОН} + \text{HONH}_2 \rightarrow \text{H-CH=N-OH} + \text{H}_2\text{O}$   
оксим.
8. С гидразином.  $\text{НСОН} + \text{NH}_2\text{-NH}_2 \rightarrow \text{H-CH=N-NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$  гидразон.
9. С пятихлористым фосфором  $\text{НСОН} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{H-CHCl}_2 + \text{POCl}_3$ .

## Лекция 18. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

- 18.1. Классификация карбоновых кислот.
- 18.2. Способы получения карбоновых кислот.
- 18.3. Химические свойства карбоновых кислот.
- 18.4. Применение карбоновых кислот.

### 18.1. Классификация карбоновых 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» (прил. 2, табл. 3). Часто используются также тривиальные названия:

- НСООН – метановая, муравьиная;
- СН<sub>3</sub>СООН – этановая, уксусная;
- С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>СООН – пропановая, пропионовая;
- С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>СООН – бутановая, масляная;
- С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>СООН – пентановая, валерьяновая;
- С<sub>5</sub>Н<sub>11</sub>СООН – гексановая, капроновая;
- С<sub>15</sub>Н<sub>31</sub>СООН – пальмитиновая;
- С<sub>17</sub>Н<sub>35</sub>СООН – стеариновая.

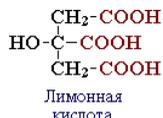
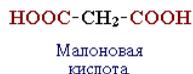
Карбоновые кислоты классифицируют по двум структурным признакам.

По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются:

- на одноосновные (монокарбоновые). Например:



- многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т. д.).



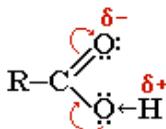
По характеру углеводородного радикала различают кислоты:

- предельные (например,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ );

- непредельные ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ );

- ароматические ( $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ).

Карбоксильная группа сочетает в себе две функциональные группы – карбонил и гидроксил, взаимно влияющие друг на друга. Это влияние передается по системе сопряжения  $sp^2$ -атомов  $\text{O-C-O}$ . Карбоксильная группа содержит две функциональные группы – карбонил  $>\text{C}=\text{O}$  и гидроксил  $-\text{OH}$ , непосредственно связанные друг с другом.



Кислотные свойства карбоновых кислот обусловлены смещением электронной плотности к карбонильному кислороду и вызванной этим дополнительной (по сравнению со спиртами) поляризацией связи  $\text{O-H}$ .

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.

## 18.2. Способы получения карбоновых кислот

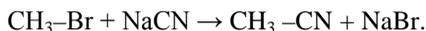
1. Окисление альдегидов и первичных спиртов – общий способ получения карбоновых кислот. В качестве окислителей применяются  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .



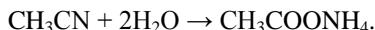
2. Другой общий способ – гидролиз галогензамещенных углеводов, содержащих три атома галогена у одного атома углерода. При этом образуются спирты, содержащие группы  $\text{OH}$  у одного атома углерода – такие спирты неустойчивы и отщепляют воду с образованием карбоновой кислоты:



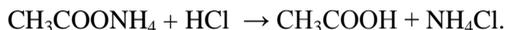
3. Получение карбоновых кислот из цианидов (нитрилов) – это важный способ, позволяющий наращивать углеродную цепь при получении исходного цианида. Дополнительный атом углерода вводят в состав молекулы, используя реакцию замещения галогена в молекуле галогенуглеводорода цианидом натрия, например:



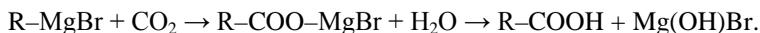
Образующийся нитрил уксусной кислоты (метилцианид) при нагревании легко гидролизуется с образованием ацетата аммония:



При подкислении раствора выделяется кислота:



4. Использование реактива Гриньяра по схеме:



5. Гидролиз сложных эфиров:



6. Гидролиз ангидридов кислот:



7. Для отдельных кислот существуют специфические способы получения.

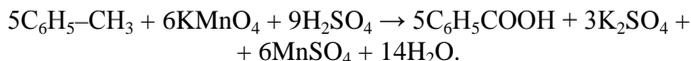
Муравьиную кислоту получают нагреванием оксида углерода(II) с порошкообразным гидроксидом натрия под давлением и обработкой полученного формиата натрия сильной кислотой:



Уксусную кислоту получают каталитическим окислением бутана кислородом воздуха:



Для получения бензойной кислоты можно использовать окисление монозамещенных гомологов бензола кислым раствором перманганата калия:

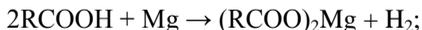


### 18.3. Химические свойства карбоновых кислот

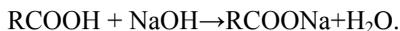
Карбоновые кислоты проявляют высокую реакционную способность. Они вступают в реакции с различными веществами и образуют разнообразные соединения, среди которых большое значение имеют функциональные производные, т. е. соединения, полученные в результате реакций по карбоксильной группе.

1. Образование солей:

а) при взаимодействии с металлами:



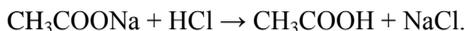
б) в реакциях с гидроксидами металлов:



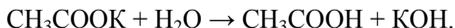
в) при взаимодействии с содой:



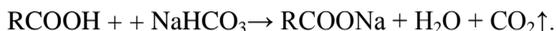
Карбоновые кислоты – слабые, поэтому сильные минеральные кислоты вытесняют их из соответствующих солей:



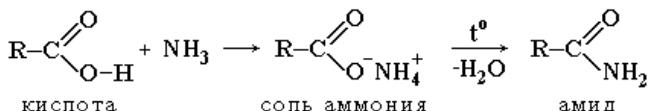
Соли карбоновых кислот в водных растворах гидролизуются:



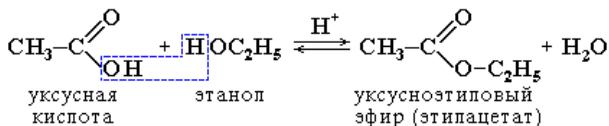
Отличие карбоновых кислот от минеральных заключается в возможности образования ряда функциональных производных.



2. Образование амидов:



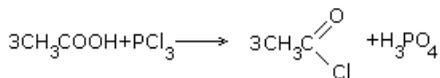
3. Образование сложных эфиров R'-COOR'':



4. Взаимодействие с солями:



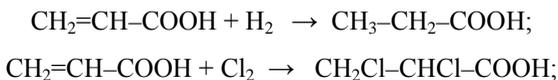
5. Действие галогенирующих агентов:

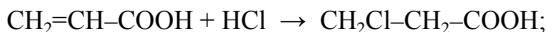


6. Галогенирование кислот:



7. Непредельные карбоновые кислоты способны к реакциям присоединения:

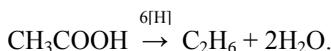
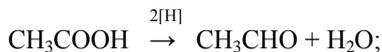




Две последние реакции протекают против правила Марковникова.

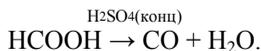
8. Окислительно-восстановительные реакции карбоновых кислот.

Карбоновые кислоты при действии восстановителей в присутствии катализаторов способны превращаться в альдегиды, спирты и даже углеводороды:

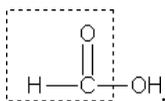


Насыщенные карбоновые кислоты устойчивы к действию концентрированных серной и азотной кислот.

9. Исключение составляет муравьиная кислота:



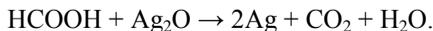
Муравьиная кислота  $\text{HCOOH}$  отличается рядом особенностей, поскольку в ее составе есть альдегидная группа:



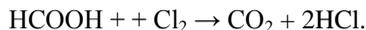
Муравьиная кислота – сильный восстановитель и легко окисляется до  $\text{CO}_2$ . Она дает реакцию «серебряного зеркала»:



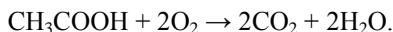
или в упрощенном виде:



Кроме того, муравьиная кислота окисляется хлором:



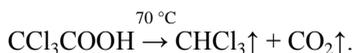
10. В атмосфере кислорода карбоновые кислоты окисляются до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :



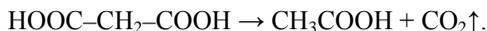
11. Реакции декарбонирования. Насыщенные незамещенные монокарбоновые кислоты из-за большой прочности связи С–С при нагревании декарбонизируются с трудом. Для этого необходимо сплавление соли щелочного металла карбоновой кислоты со щелочью:



12. Появление электронодонорных заместителей в углеводородном радикале способствует реакции декарбонирования:



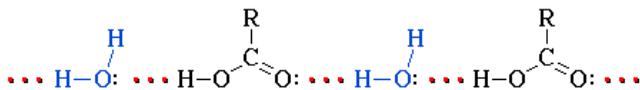
Двухосновные карбоновые кислоты легко отщепляют  $\text{CO}_2$  при нагревании:



Вследствие ассоциации молекул карбоновые кислоты имеют высокие температуры кипения и плавления. При нормальных условиях они существуют в жидком или твердом состоянии.

Например, простейший представитель – муравьиная кислота  $\text{HCOOH}$  – бесцветная жидкость с температурой кипения  $101^\circ\text{C}$ , 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  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (температура плавления  $122,4^\circ\text{C}$ ) – легко возгоняется, т. е. переходит в газообразное состояние, минуя жидкое. При охлаждении ее пары сублимируются в кристаллы. Это свойство используется для очистки вещества от примесей.

Растворимость карбоновых кислот в воде обусловлена образованием межмолекулярных водородных связей с растворителем:



Нижние 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, нерастворимые в воде.

## 18.4. Применение карбоновых кислот

Муравьиная кислота применяется в качестве восстановителя, в медицине – муравьиный спирт (1,25%-ный 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 19. ЛИПИДЫ

19.1. Липиды. Классификация.

19.2. Жиры. Состав и строение. Классификация жиров.

19.3. Химические свойства жиров.

19.4. Значение жиров. Олифа, сиккативы, мыла. Детергенты.

### 19.1. Липиды. Классификация

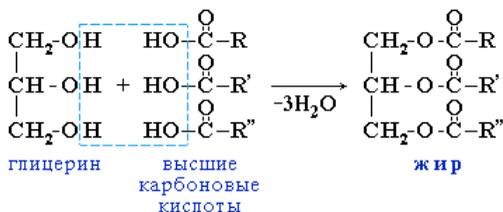
**Липиды** – это большая и разнородная группа природных соединений, объединяемых общим свойством – практической их нерастворимостью в воде и хорошей растворимостью в органических растворителях. Липиды в зависимости от способности к гидролизу разделяют на *омыляемые* и *неомыляемые*.

**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*.

### 19.2. 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:

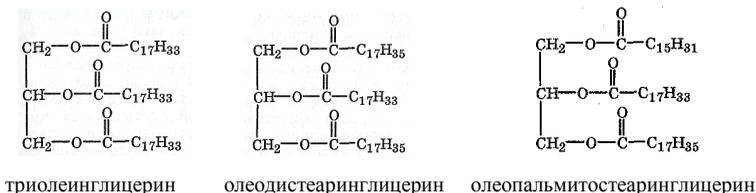


где R, R', R'' – углеводородные радикалы.

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>15</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 °С (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 кис-

лот 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.

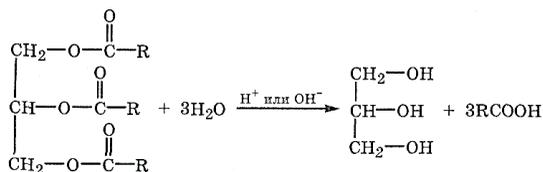
При окислении жиров в организме выделяется 39 кДж на 1 г жира, что более чем в 2 раза превосходит тепловой эффект окисления углеводов или белков. Это связано с тем, что в жирах большинство углеродных атомов имеют более отрицательную степень окисления: -2 и -3. Жиры составляют в норме до 20 % массы человека 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.

### 19.3. Химические свойства жиров

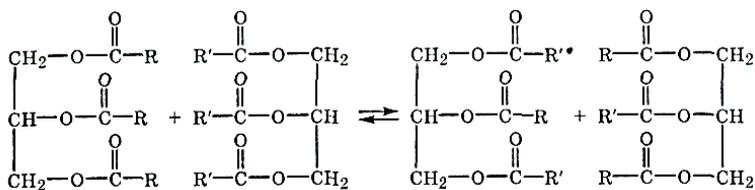
Среди реакций жиров особое значение имеет гидролиз. С его помощью получают ценные продукты: глицерин, жирные кислоты, их соли (мыла), а также устанавливают состав жиров. Гидролиз – первая химическая стадия метаболизма жиров в организме.

**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.

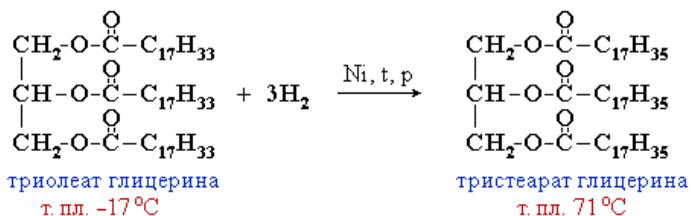
**Трансацилирование жиров (перезэтерификация).** Триацилглицериды в присутствии катализаторов ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ) и ферментов способны к обмену ацилами:



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.).

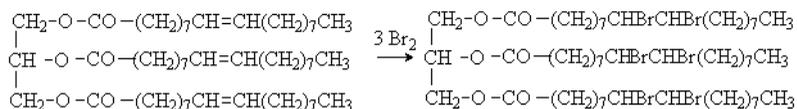
В условиях процесса гидрогенизации масел (высокая температура, металлический катализатор) происходит изомеризация части кислотных остатков, содержащих *цис*-связи C=C, в более устойчивые *транс*-изомеры. Повышенное содержание в маргарине (особенно, в дешевых сортах) остатков *транс*-ненасыщенных кислот 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 °C и давлении водорода 2–15 атмосфер. 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 граммах), 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 продуктов 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.

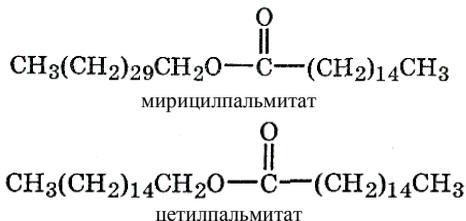
**Полимеризация масел.** Весьма важными с позиции образования защитных пленок являются реакции автоокисления, сопровождаемые полимеризацией масел. По этому признаку растительные масла делятся на три категории: высыхающие (иодное число более 150), полувысыхающие (90–150) и невысыхающие (ниже 90).

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*:



Овечью шерсть покрывает ланолин, представляющий сложную смесь различных восков, кислот и спиртов.

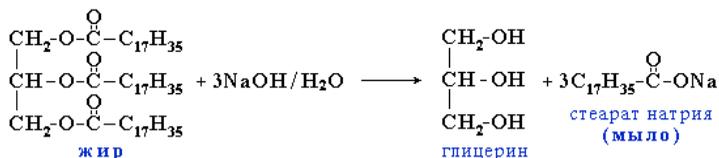
#### 19.4. Значение жиров. Олифа, сиккативы, мыла. Дeterгенты

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:

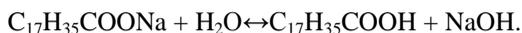


В промышленности в качестве исходных веществ для их получения применяются животные жиры (сало низких сортов), хлопковое, пальмовое, кокосовое масла, гидрогенизированные жиры. При нагревании их с едким натром образуется густой раствор («мыльный клей»), содержащий глицерин и соли жирных кислот. Затем к 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):  $R-OSO_3Na$ , где  $R$  – от  $C_{10}$  до  $C_{16}$ . Эти соединения (а также часто применяемые для этих целей алкансульфонаты  $R-SO_3Na$ , где  $R$  – от  $C_{10}$  до  $C_{16}$ ) 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.

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.

## Лекция 20. УГЛЕВОДЫ

20.1. Классификация. Распространение в природе и биологическая роль.

20.2. Моносахариды. Таутомерия.

20.3. Олигосахариды (дисахариды).

20.4. Полисахариды.

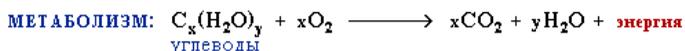
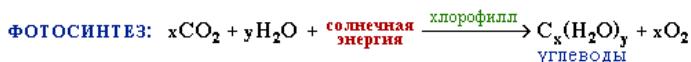
### 20.1. Классификация.

#### 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 соединения, имеющие сходное строение и свойства, состав большинства которых отражает формула  $C_x(H_2O)_y$ , где  $x, y \geq 3$ . Общеизвестные представители: глюкоза (виноградный сахар)  $C_6H_{12}O_6$ , сахароза (тростниковый, свекловичный сахар)  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , крахмал и целлюлоза  $[C_6H_{10}O_5]_n$ . 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 при участии хлорофилла. Животные организмы не способны синтезировать углеводы и получают их с растительной пищей. Фотосинтез можно рассматривать как процесс восстановления  $\text{CO}_2$  с использованием солнечной энергии. Эта энергия освобождается в животных организмах в результате метаболизма углеводов, который заключается, с химической точки зрения, в их окислении.



Углеводы объединяют разнообразные соединения – от низкомолекулярных, состоящих из нескольких атомов ( $x = 3$ ), до полимеров  $[\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y]_n$  с молекулярной массой в несколько миллионов ( $n > 10000$ ). Для большинства углеводов приняты тривиальные названия с суффиксом *-оза* (глюкоза, рибоза, сахароза, целлюлоза и т. п.). По числу входящих в их молекулы структурных единиц (остатков простейших углеводов) и способности к гидролизу углеводы подразделяют на моносахариды, олигосахариды и полисахариды. Моносахариды не гидролизуются с образованием более простых углеводов. Олиго- и полисахариды расщепляются при гидролизе до моносахаридов. В молекулах олигосахаридов содержится от 2 до 10 моносахаридных остатков, в полисахаридах – от 10 до 3000–5000.

Моносахариды: глюкоза  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , фруктоза  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , рибоза  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ .

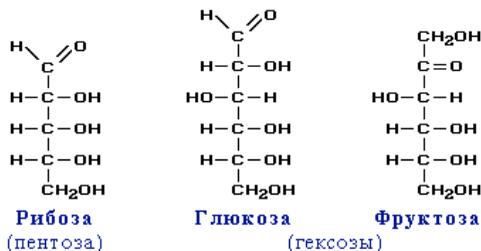
Олигосахариды (дисахариды): сахароза  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , лактоза – молочный сахар  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ .

Полисахариды: целлюлоза  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ , крахмал  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ .

## 20.2. Моносахариды. Таутомерия

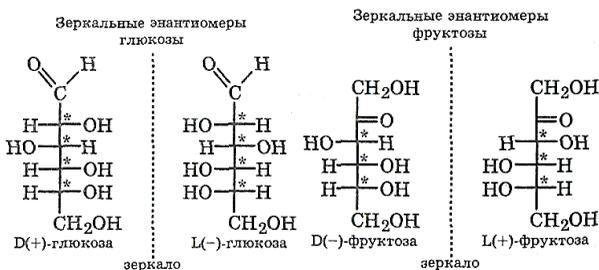
Моносахариды – это простейшие сахаристые вещества, сладкие на вкус, растворимые в воде, оптически активные, которые подвергаются брожению и не подвергаются гидролизу. В зависимости от числа атомов кислорода, в большинстве случаев, равного числу углеродных атомов, моносахариды делятся на тетрозы, пентозы, 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).

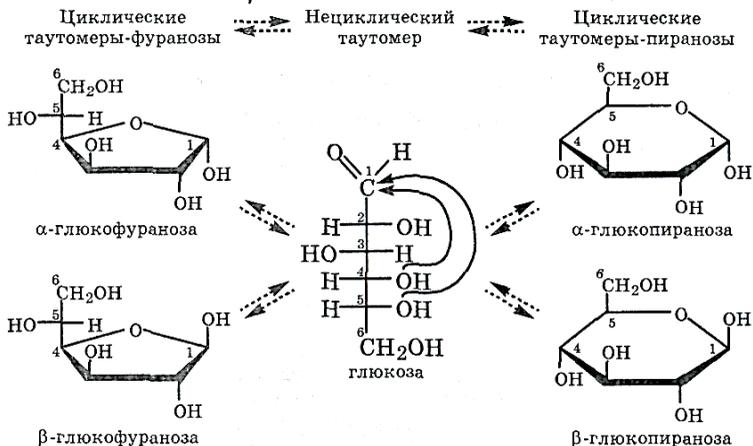
Простая формула  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  изображает только одну из нескольких изомерных форм молекулы глюкозы. В молекуле глюкозы имеется 4 асимметрических атома углерода  $\text{C}^*$ , следовательно, этой формуле отвечает  $2^4 = 16$  стереоизомеров. Абсолютная пространственная конфигурация 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  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ , содержащие шестичленный цикл, называют пиранозами, пятичленный – фуранозами. В зависимости от расположения полуацетального гидроксильного различают  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы.

Глюкоза  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (альдегидоспирт). Глюкоза может существовать в линейной и циклической формах:

## КОЛЬЧАТО-ЦЕПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ ГЛЮКОЗЫ



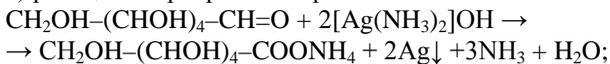
### *Химические свойства моносахаридов*

Химические свойства моносахаридов обусловлены наличием в молекуле функциональных групп трех видов (карбонила, спиртовых гидроксидов и полуацетального гидроксидов). Например, глюкоза как многоатомный спирт образует простые и сложные эфиры, комплексное соединение с гидроксидом меди(II); как альдегид она окисляется аммиачным раствором оксида серебра, а также бромной водой, в глюконовую кислоту  $\text{COOH}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$  и восстанавливается водородом в шестиатомный спирт – сорбит  $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$ ; в полуацетальной форме глюкоза способна к нуклеофильному замещению полуацетального гидроксидов на группу  $-\text{OR}$  (образование гликозидов, олиго- и полисахаридов). Аналогично ведут себя в таких реакциях и другие моносахариды.

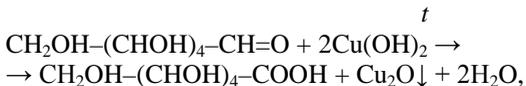
Химические свойства:

#### 1. Реакции альдегидной группы:

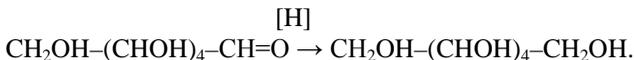
а) реакция «серебряного зеркала»:



б) реакция с гидроксидом меди(II):

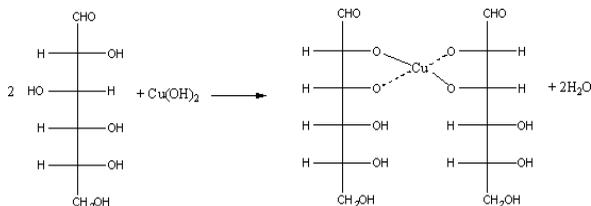


в) восстановление:



2. Реакции гидроксильной группы:

а) взаимодействие с гидроксидом меди(II):



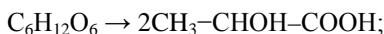
3. Реакции брожения.

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:

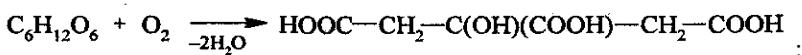
*молочно-кислое брожение*



*масляно-кислое брожение*



*лимонно-кислое брожение*



*ацетонбутанольное брожение*



Общим для всех этих видов брожения является то, что все они протекают как ферментативные процессы с участием биокатализато-

ров: 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.

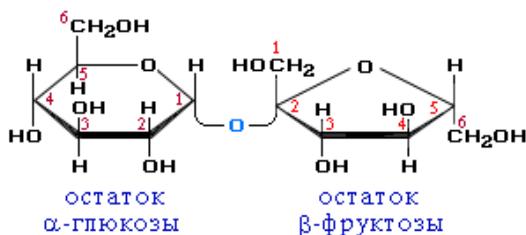
В живом организме глюкоза окисляется с выделением большого количества энергии:



### 20.3. Олигосахариды (дисахариды)

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).

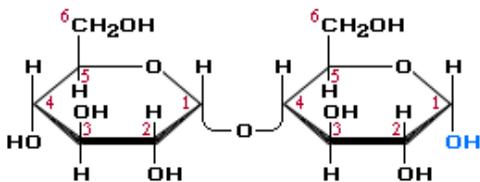
Молекула сахарозы состоит из остатков  $\alpha$ -глюкозы и  $\beta$ -фруктозы, соединенных друг с другом за счет взаимодействия полуацетальных гидроксильных групп.



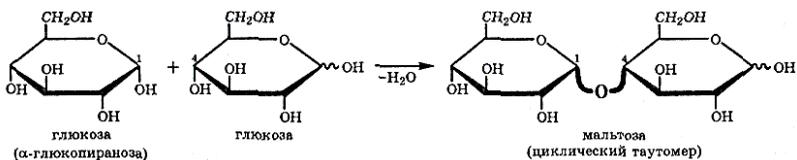
Сахароза, находясь в растворе, не вступает в реакцию «серебряного зеркала», так как не способна образовывать открытую форму. Подобные дисахариды называют невосстанавливающими, т. е. не способными окисляться.

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.



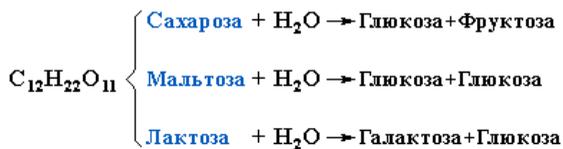
### Синтез дисахаридов



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.

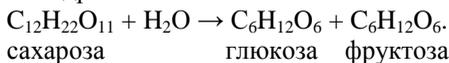
По типу дисахаридов построены молекулы других олигосахаридов и полисахаридов.

Для дисахаридов характерна реакция гидролиза (в кислой среде или под действием ферментов), в результате которой образуются моносахариды. При гидролизе различные дисахариды расщепляются на составляющие их моносахариды за счёт разрыва связей между ними (гликозидных связей):



Химические свойства:

1. Гидролиз



Таким образом, реакция гидролиза дисахаридов является обратной процессу их образования из моносахаридов.

2. Взаимодействие с гидроксидом кальция с образованием сахарата кальция.

3. Сахароза не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, поэтому ее называют невосстанавливающим дисахаридом.

## 20.4. 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 – основная часть важнейших продуктов питания: муки (75–80 %), картофеля (25 %), саго и др. Энергетическая ценность около 16,8 кДж/г. Он является ценным питательным продуктом. Чтобы облегчить его усвоение, содержащие крахмал продукты подвергают действию высокой температуры, то есть картофель варят, хлеб пекут. В этих условиях происходит частичный гидролиз крахмала и образуются декстрины, растворимые в воде. Декстрины в пищеварительном тракте подвергаются дальнейшему гидролизу до глюкозы, которая усваивается организмом. Избыток глюкозы превращается в гликоген (животный крахмал). Состав гликогена такой же, как у крахмала, –  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , но его молекулы более разветвленные. Особенно много гликогена содержится в печени (до 10 %). В организме гликоген является резервным веществом, которое превращается в глюкозу по мере ее расходования в клетках.

Крахмал  $(C_6H_{10}O_5)_n$  – природный полимер, молекулы которого состоят из линейных и разветвленных цепей, содержащих остатки  $\alpha$ -глюкозы.

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 %.

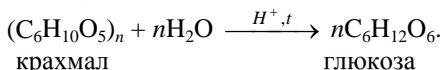
Цепь амилозы включает 200–1000 остатков  $\alpha$ -глюкозы (средняя молекулярная масса 160 000) и имеет неразветвленное строение.

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 соединение 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.

Химические свойства:

1. Гидролиз



2. Крахмал дает интенсивно синее окрашивание с йодом за счет образования внутрикомплексного соединения.

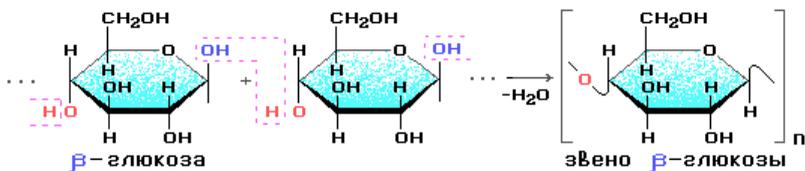
3. Крахмал не вступает в реакцию «серебряного зеркала».

Крахмал применяют для крахмаливания белья. Под горячим утюгом происходит частичный гидролиз крахмала и превращение его в декстрины. Последние образуют на ткани плотную пленку, которая придает блеск ткани и предохраняет ее от загрязнения. Крахмал и его производные также применяются при производстве бумаги, текстильных изделий, а также в фармацевтической промышленности.

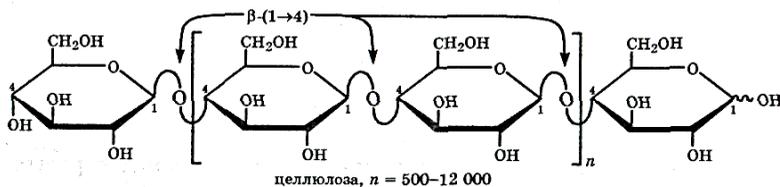
Подобно амилопектину построен гликоген (животный крахмал). Полисахарид *гликоген* снабжает организм животных глюкозой при повышенных физических нагрузках, а также в промежутках между приемами пищи. Он запасается преимущественно в печени и скелетной мускулатуре. Гликоген очень напоминает амилопектин, 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.



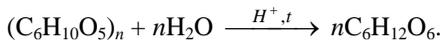
Молекулярная масса целлюлозы – от 400 тыс. до 2 млн. Целлюлоза относится к наиболее жесткоцепным полимерам.



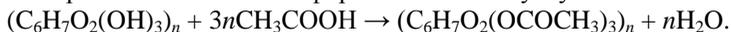
Целлюлоза  $(C_6H_{10}O_5)_n$  – природный полимер, молекулы которого состоят из линейных цепей, содержащих остатки  $\beta$ -глюкозы.

Химические свойства:

1. Гидролиз:



2. Образование сложных эфиров с азотной и уксусной кислотами:



**Мукополисахариды** относятся к высокомолекулярным гетерополисахаридам, 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.

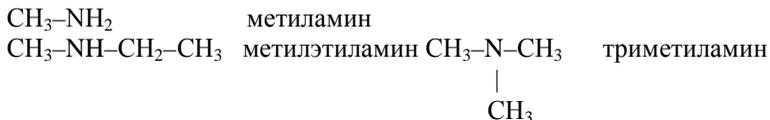
*Хондроитинсерная кислота* – высокомолекулярный гетерополисахарид (молекулярная масса 40 000–50 000). При его гидролизе образуется N-ацетилгалактозамин, глюкуроновая, уксусная и серная кислоты. В процессе синтеза хондроитинсерной кислоты N-ацетилгалактозамин может соединяться с глюкуроновой кислотой  $\beta$ -1,3 или  $\beta$ -1,4-гликозидными связями.

## Лекция 21. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ: АМИНЫ И АМИНОКИСЛОТЫ

- 21.1 Амины.
- 21.2. Анилин.
- 21.3. Аминокислоты.
- 21.4. Белки: функции, структуры и классификация.
- 21.5. Цветные реакции белков.

### 21.1. Амины

*Аминами* называют органические соединения, которые можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в аммиаке на органические радикалы. В зависимости от числа замещенных атомов различают первичные, вторичные и третичные амины. Названия аминов строят из названий органических радикалов с добавлением в окончание слова «амин»:



Группа  $\text{NH}_2$  называется аминогруппой.

#### *Химические свойства аминов*

1. Гидролиз:  $\text{R-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{R-NH}_3]^+\text{OH}^-$ .
2. Взаимодействие с кислотами:  $\text{CH}_3\text{-NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ .
3. Горение:  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + 15\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$ .
4. Реакции с азотистой кислотой:
  - а) первичные амины превращаются в спирты:  
 $\text{R-NH}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{R-OH} + \text{N}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
  - б) вторичные амины превращаются в нитрозосоединения:  
 $\text{R}_2\text{NH} + \text{NaNO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{R}_2\text{N-N=O} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Получение аминов:

1. Нагревание алкилгалогенидов с аммиаком:  
 $2\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow [\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$
2. Первичные амины получают восстановлением нитросоединений:  
 $\text{R-NO}_2 \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{R-NH}_2$ .

Первичные амины часто называют как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на аминогруппы  $-\text{NH}_2$ . В этом случае аминогруппа указывается в названии суффиксами амин (одна группа  $-\text{NH}_2$ ), диамин (две группы  $-\text{NH}_2$ ) и т. д. с добавлением цифр, отражающих положение этих групп в главной углеродной цепи. Например:  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  пропанамин-1;  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$  бутандиамин-1,3

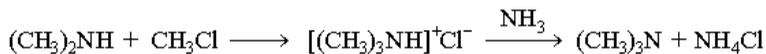
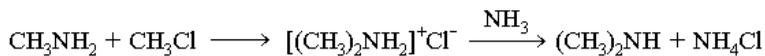
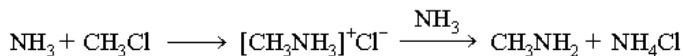
Наиболее общим методом получения первичных аминов является восстановление нитросоединений.

Важнейший ароматический амин – анилин – образуется при восстановлении нитробензола (восстановители – водород в присутствии металлических катализаторов,  $\text{Fe} + \text{HCl}$ , сульфиды):

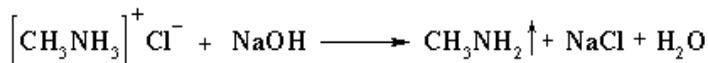


Эта реакция носит имя русского химика Н. Н. Зинина, осуществившего ее впервые в 1842 г.

При нагревании галогеналканов с аммиаком образуется смесь первичных, вторичных и третичных аминов.



Для аминов характерны ярко выраженные основные свойства (за что их часто называют органическими основаниями). Взаимодействуя с кислотами, амины образуют соли. Соли аминов – твердые вещества, хорошо растворимые в воде. Щелочи (более сильные основания) легко вытесняют из них амины:



Основность ароматических аминов зависит также от характера заместителей в бензольном кольце. Электроноакцепторные заместители ( $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{NO}_2$  и т. п.) уменьшают основные свойства ариламина по сравнению с анилином, а электронодонорные (алкил,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и др.), напротив, увеличивают. Основность простейших аминов (в растворе) возрастает в ряду:

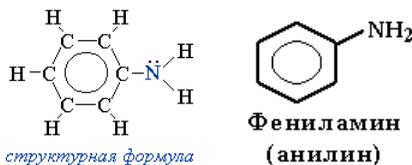


Алифатические амины окисляются под действием сильных окислителей. В отличие от аммиака, низшие газообразные амины способны воспламеняться от открытого пламени. Реакция горения (полного окисления) аминов на примере метиламина:



## 21.2. Анилин

*Анилин (фениламин)*  $C_6H_5NH_2$  – важнейший из ароматических аминов:

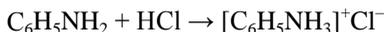


Он находит широкое применение в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты). Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом. На воздухе быстро окисляется и приобретает красно-бурую окраску. Ядовит.

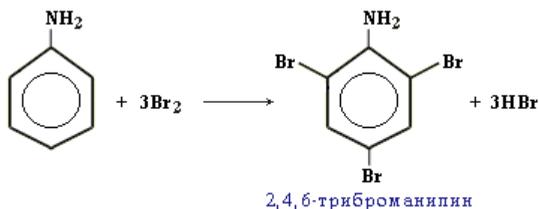
Для анилина характерны реакции, как по аминогруппе, так и по бензольному кольцу. Особенности этих реакций обусловлены взаимным влиянием атомов. С одной стороны, бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы по сравнению алифатическими аминами и даже с аммиаком. С другой стороны, под влиянием аминогруппы бензольное кольцо становится более активным в реакциях замещения, чем бензол.

### *Химические свойства анилина*

1. Взаимодействие с кислотами. Так, в реакции анилина с соляной кислотой образуется хлорид фениламмония.



2. Анилин энергично реагирует с бромной водой с образованием 2,4,6-триброманилина (белый осадок). Эта реакция может использоваться для качественного и количественного определения анилина:



3. Реакция горения, при этом образуется оксид углерода(IV), азот и вода.



### 21.3. Аминокислоты

*Аминокислоты* – органические бифункциональные соединения, в состав которых входят карбоксильные группы  $-\text{COOH}$  и аминогруппы  $-\text{NH}_2$ . Это замещенные карбоновые кислоты, в молекулах которых один или несколько атомов водорода углеводородного радикала заменены аминогруппами. Простейший представитель – аминокислотная кислота  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  (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.

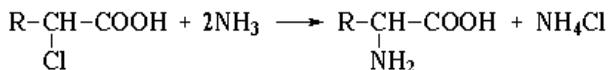


Для  $\alpha$ -аминокислот  $\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , которые играют исключительно важную роль в процессах жизнедеятельности животных и растений, применяются тривиальные названия. Если в молекуле амино-

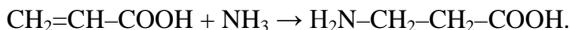
кислоты содержит две аминогруппы, то в ее названии используется приставка диамино-, три группы  $\text{NH}_2$  – триамино- и т. д.

### *Получение аминокислот*

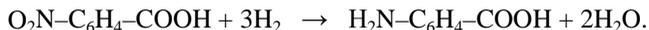
1. Замещение галогена на аминогруппу в соответствующих галогензамещенных кислотах:



2. Присоединение аммиака к  $\alpha, \beta$ -ненасыщенным кислотам с образованием  $\beta$ -аминокислот:

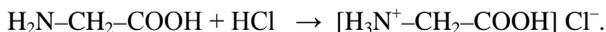


3. Восстановление нитрозамещенных карбоновых кислот (применяется обычно для получения ароматических аминокислот):



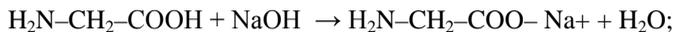
### *Химические свойства аминокислот*

Аминокислоты проявляют свойства оснований за счет аминогруппы и свойства кислот за счет карбоксильной группы, т. е. являются амфотерными соединениями. Подобно аминам, они реагируют с кислотами с образованием солей аммония:

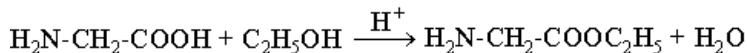


Как карбоновые кислоты они образуют:

а) соли

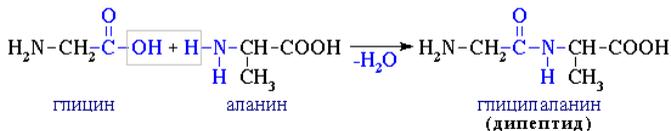


б) сложные эфиры



Кроме того, возможно взаимодействие амино- и карбоксильной групп как внутри одной молекулы (внутримолекулярная реакция), так и принадлежащих разным молекулам (межмолекулярная реакция).

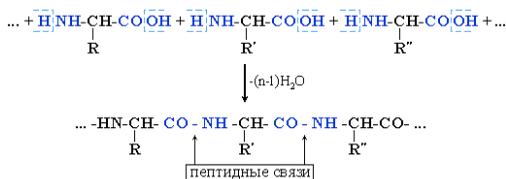
Межмолекулярное взаимодействие  $\alpha$ -аминокислот приводит к образованию пептидов. При взаимодействии двух  $\alpha$ -аминокислот образуется дипептид.



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.

## 21.4. Белки: функции, структуры и классификация

Белки (полипептиды) – биополимеры, построенные из остатков  $\alpha$ -аминокислот, соединенных пептидными (амидными) связями. Формально образование белковой макромолекулы можно представить как реакцию поликонденсации  $\alpha$ -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.

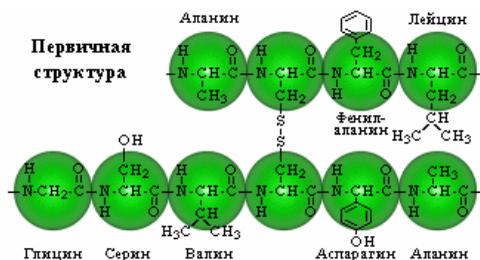
Свойства пептидов и белков зависят не только от числа и типа входящих в их состав аминокислот, но также от последовательности, в которой аминокислоты соединены между собой.

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.

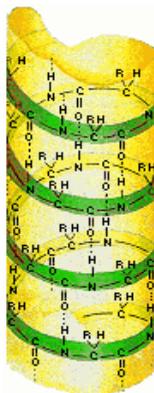
Выделяют четыре уровня структурной организации белков.

Первичная структура – определенная последовательность  $\alpha$ -аминокислотных остатков в полипептидной цепи.



Вторичная структура – конформация полипептидной цепи, закрепленная множеством водородных связей между группами N–Hи 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 концен-

трации, 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 двуокиси 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.

## 21.5. 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 пептидными группами белка, Окраска растворов белка при образовании медного 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, декарбоксилируется и расщепляется на альдегид и аминодикетогидридамин.

**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 нитропрусида 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 образуют 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.

## Лекция 22. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

22.1. Гетероциклические соединения.

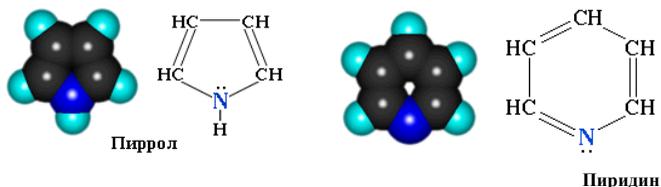
22.2. Нуклеиновые кислоты.

### 22.1. 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.

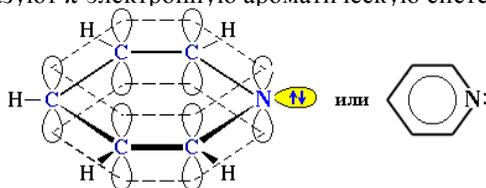
Примером кислородсодержащих гетероциклических соединений служат циклические формы моносахаридов (глюкозы, рибозы и т. п.). Некоторые азотсодержащие гетероциклы играют важную роль в природе.



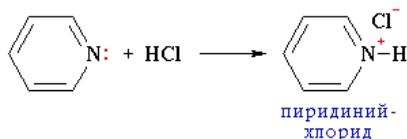
Атом азота в гетероциклах связан с углеродными атомами, поэтому такие соединения можно рассматривать как циклические амины.

Пиридин  $C_5H_5N$  – шестичленный гетероцикл с одним атомом азота. Это бесцветная жидкость с неприятным запахом, температура кипения составляет  $115^\circ C$ . 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 орбитальными, углы между ними составляют примерно  $120^\circ$ . Поэтому цикл имеет плоское строение. Шесть электронов, находящихся на негибридных p-орбиталях, образуют  $\pi$ -электронную ароматическую систему.

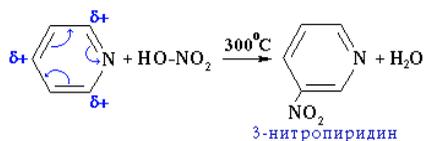


Из трех гибридных орбиталей атома азота две образуют  $\sigma$ -связи C–N, а третья содержит неподеленную пару электронов, которые не участвуют в  $\pi$ -электронной системе. Поэтому пиридин, подобно аминам, проявляет свойства основания. Его водный раствор окрашивает лакмус в синий цвет. При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются соли пиридиния.

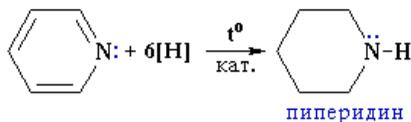


Наряду с основными свойствами пиридин проявляет свойства ароматического соединения. Однако его активность в реакциях электрофильного замещения ниже, чем у бензола. Это объясняется тем, что азот как более электроотрицательный элемент оттягивает электроны на себя и понижает плотность электронного облака 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 °С) 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.

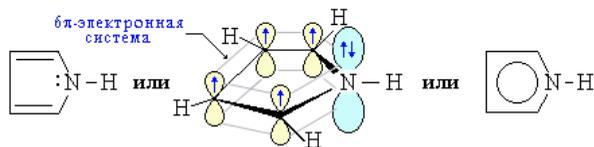


Как и бензол, пиридин может присоединять водород в присутствии катализатора с образованием насыщенного соединения пиперидина.



Пиперидин проявляет свойства вторичного амина (сильное основание).

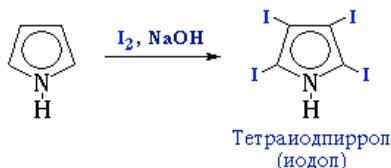
Пиррол  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$  – пятичленный гетероцикл с одним атомом азота. Бесцветная жидкость с температурой кипения 130 °С, плохо растворимая в воде, на воздухе быстро окисляется и темнеет. Электронное строение молекулы пиррола объясняет его свойства как слабой кислоты и ароматического 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  $p$ -орбитали азота находится неподделенная пара электронов, которые вступают в сопряжение с четырьмя  $p$ -электронами атомов углерода.

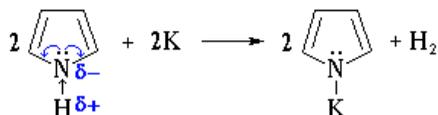
Таким образом, в циклической системе сопряжения находится шесть электронов, что определяет ароматические свойства пиррола. Пиррол значительно активнее бензола в реакциях электрофильного замещения, так как атом азота, предоставляя в систему сопряжения два электрона (+M-эффект), повышает электронную плотность в цикле.

Пример: замещение четырех атомов водорода при иодировании:

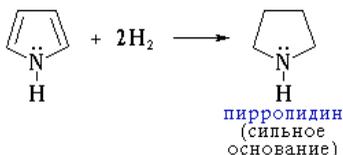


Устойчивость пиррола как ароматической структуры значительно меньше, чем бензола. Под действием сильных минеральных кислот электронная пара азота все же используется для солеобразования и свойства пиррола резко меняются: ароматичность исчезает (в системе сопряжения остается всего четыре электрона) и проявляются свойства диена, например, способность к полимеризации.

Связывание неподделенной 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:

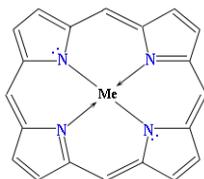


Пиррол может участвовать в реакциях присоединения: гидрирование приводит к образованию пирролидина:



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:



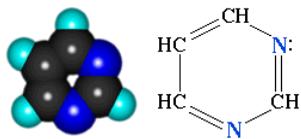
где Me – металл (Fe в гемоглобине, Mg в хлорофилле, Co в витамине В<sub>12</sub>).

Пиримидин С<sub>4</sub>Н<sub>4</sub>Н<sub>2</sub> – шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота. Проявляет свойства очень слабого основания, так как атомы азота в *sp*<sup>2</sup>-гибризованном состоянии довольно прочно удерживают неподеленную электронную пару.

Для пиримидина, подобно пиридину, характерна  $\pi$ -электронная ароматическая система. Поэтому его цикл обладает повышенной устойчивостью.

Пурин С<sub>5</sub>Н<sub>4</sub>Н<sub>4</sub> – 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.



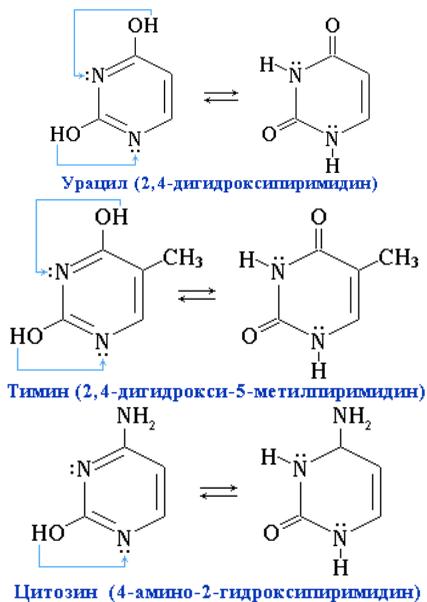
**Пиримидин  $C_4H_4N_2$**



**Пури́н  $C_5H_4N_4$**

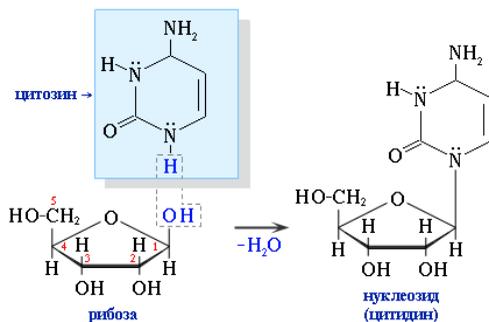
Эти соединения являются основой пиримидиновых и пуриновых оснований, входящих в состав природных высокомолекулярных веществ – нуклеиновых кислот.

Пиримидиновые основания – производные пиримидина, входящие в состав нуклеиновых кислот: урацил, тимин, цитозин. Для оснований, содержащих группу –ОН, характерно подвижное равновесие структурных изомеров, обусловленное переносом протона от кислорода к азоту, и наоборот:



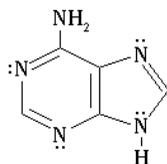
Подобное динамическое равновесие структурных изомеров называют «таутомерией». Данный частный случай относят к лактим-лактамной таутомерии.

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<sub>1</sub> в молекуле углевода рибозы (или 2-дезоксирибозы).



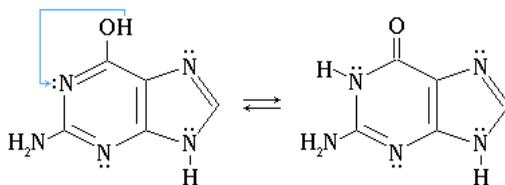
Здесь проявляются кислотные свойства амина (группа N–H в азотистом гетероцикле) и способность к нуклеофильному замещению полуацетального гидроксила (при C<sub>1</sub>) в молекуле углевода.

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.

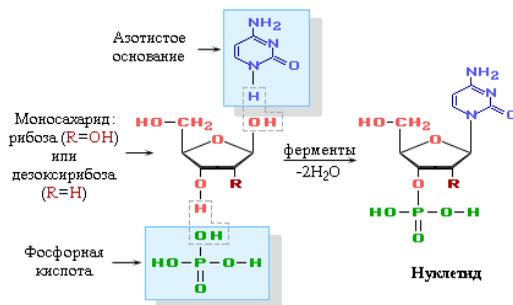
## 22.2. Нуклеиновые кислоты

Нуклеиновые кислоты – это биополимеры, макромолекулы которых состоят из многократно повторяющихся звеньев – нуклеотидов. Поэтому их называют также полинуклеотидами.

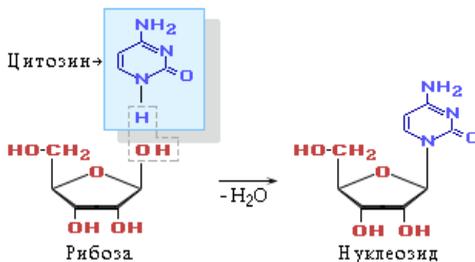
В состав нуклеотида – структурного звена нуклеиновых кислот – входят три составные части:

азотистое основание – пиримидиновое или пуриновое; моносахарид – рибоза или 2-дезоксирибоза; остаток фосфорной кислоты.

Нуклеотид – фосфорный эфир нуклеозида.

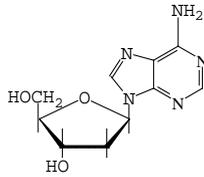


В состав нуклеозида входят два компонента: моносахарид (рибоза или дезоксирибоза) и азотистое основание.



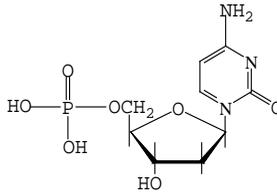
Выдающийся немецкий химик Эмиль Фишер синтезировал 2,6,8-триоксипурин (*мочевую кислоту*) исходя из барбитуровой кислоты. Из мочевой кислоты Фишер получил аденин, гуанин и ксантин. Аденин и гуанин являются обычными компонентами нуклеиновых кислот.

**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 представлена на рис. 22.1.

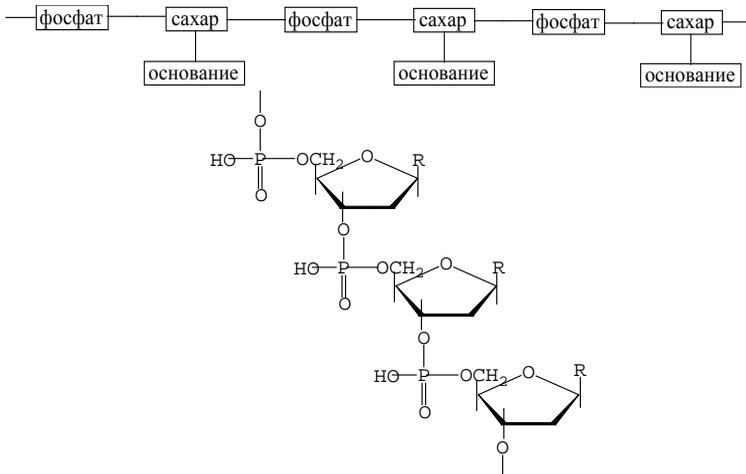


Рис. 22.1. Строение цепей ДНК. R-азотистое основание

Число нуклеотидных единиц в ДНК может составлять от 3000 до 10000000. Последовательность азотистых оснований не установлена.

## Раздел IV. ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

### Лекция 23. АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

- 23.1. Межмолекулярные взаимодействия.
- 23.2. Фазовые переходы и агрегатные состояния вещества.
- 23.3. Плазменное агрегатное состояние.
- 23.4. Гетерогенные системы.

#### 23.1. 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  $(\text{RO})_2\text{POO}^-$  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 и расстояния между их центрами, 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, дипольного момента постоянного диполя и расстояния между центром иона и серединой диполя. 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  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , образуются достаточно устойчивые гидраты, например  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , 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  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$ , 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 и 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 (табл. 23.1).

Таблица 23.1. Молекулярные массы, дипольные моменты и температуры кипения органических соединений

Соединение	Формула	Молекулярная масса, а. е. м.	Дипольный момент, Д	Температура кипения, К (°С)
Пропан	$\text{CH}_3\text{OH}_2\text{CH}_3$	44	0,0	231(-42)
Диметилвый эфир	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	46	1,3	249(-24)
Ацетальдегид	$\text{CH}_3\text{CHO}$	44	2,7	293(+20)
Ацетонитрил	$\text{CH}_3\text{CN}$	41	3,9	355(+72)

Ориентационное взаимодействие значительно слабее, чем иондипольное.

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  $-\text{OH}$ . 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.

Дисперсионное взаимодействие. 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.

### 23.2. Фазовые переходы и 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. 23.1).

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 трех агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном. Так, вода при нормальном давлении  $p = 101\,325\text{ Па} = 760\text{ мм ртутного столба}$  и при температуре  $t = 0\text{ }^\circ\text{C}$  кристаллизуется в лед, а при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  кипит и превращается в пар. Четвертым агрегатным состоянием вещества часто считают плазму.

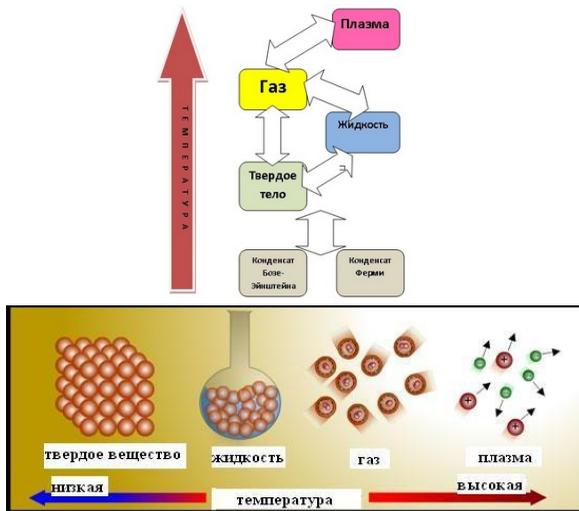


Рис. 23.1. Агрегатные состояния вещества

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.

Важно знать и понимать, каким образом осуществляются переходы между агрегатными состояниями веществ. Схема таких переходов изображена в виде графика на рис. 23.2.

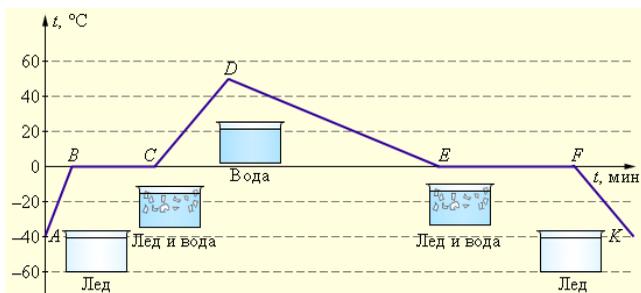


Рис. 23.2. График плавления и отвердевания кристаллических тел:  $AB$  – нагревание льда;  $BC$  – плавление льда;  $CD$  – нагревание воды;  $DE$  – охлаждение воды;  $EF$  – отвердевание воды;  $FK$  – охлаждение льда

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 твердого 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 объем. В жидкостях и твердых телах – конденсированных средах – молекулы (атомы) расположены значительно ближе друг к другу и взаимодействуют сильнее.

Уравнение идеального газа называется уравнением Клапейрона – Менделеева  $PV = m / M \cdot RT$  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  $V = (R T / P) \cdot \nu = \text{const} \cdot \nu$ . 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 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  $P = (RT / V) \cdot \nu = \text{const} \cdot \nu$ . Это соотношение означает, что в замкнутом сосуде при заданных условиях давление зависит только от общего числа молекул газов (рис. 23.3).

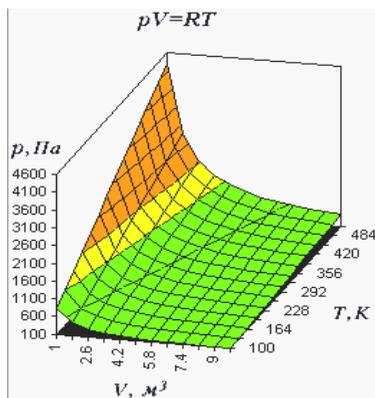


Рис. 23.3. Уравнение идеального газа

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 твердыми телами своего объема. Однако характер движения молекул в твердых телах и жидкостях различен, чем и объясняется различие их структуры и свойств.

У твердых тел в кристаллообразном состоянии атомы совершают лишь колебания вблизи узлов кристаллической решетки; структура этих тел характеризуется высокой степенью упорядоченности – дальним и ближним порядком. Тепловое движение молекул (атомов) жидкости представляет собой сочетание малых колебаний около положе-

ний равновесия и частых перескоков из одного положения равновесия в другое. Последние и 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  $327\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Свинец запросто плавится на газовой плите, например в ложке из нержавеющей стали (известно, что температура пламени газовой горелки –  $600\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а температура плавления стали –  $1300\text{--}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

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.

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), увеличение 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.

### 23.3. Плазменное агрегатное состояние

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 не что 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. 23.4). 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. 23.4. Низкотемпературная плазма

Для того чтобы из газообразного состояния перейти к плазме, газ необходимо ионизировать. От числа атомов зависит напрямую и степень ионизации. Еще одним условием является температура.

До 1879 г. 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 г. 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 также научился применять плазму себе во благо. Благодаря четвертому агрегатному состоянию вещества мы можем пользоваться газоразрядными лампами, плазменными телевизорами, дуговой электросваркой, лазерами. Кроме того, 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 поэтому 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%-ной 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 зарекомендовала себя как оружие колоссальной мощности – термоядерная бомба, испытанная СССР 12 августа 1953 г.

*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 тех-

нике 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 любим световыми рекламами, 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, т. е. 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), счетчиках 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 решетке, нейтрализуют их заряды), совокупность свободных электронов и подвижных «дырок» (вакансий) в полупроводниках. Поэтому такие системы называют *плазмой твердых 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, магнетогидродинамические электростанции. Разрабатываются различные схемы плазменного ускорения заряженных частиц. Центральной задачей физики плазмы является проблема управляемого термоядерного синтеза. Термоядерными называют реакции синтеза более тяжелых ядер из ядер легких 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.

### 23.4. Гетерогенные системы

Переходы из более упорядоченного по структуре агрегатного состояния в менее упорядоченное могут происходить не только при определенных температуре и давлении, но и непрерывно. Возможность непрерывных переходов указывает на некоторую условность выделения агрегатных состояний вещества. Это подтверждается существованием аморфных твердых тел, сохраняющих структуру жидкости, нескольких видов кристаллического состояния у некоторых веществ, жидких кристаллов, существованием у полимеров особого высокоэластичного состояния, промежуточного между стеклообразным и жидким, и др.

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  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ ), тонкодисперсные, или *коллоидные*, системы содержат частицы от 1 нм до 1 мкм (удельная поверхность – сотни  $\text{м}^2/\text{г}$ ). 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 (от нем. *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.

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 24. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- 24.1. Основные понятия термодинамики.
- 24.2. Энтальпия. Первый закон термодинамики.
- 24.3. Энтропия. Второй закон термодинамики.
- 24.4. Свободная энергия Гиббса. Третий закон термодинамики.

### 24.1. 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». 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 невоз-

можно 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 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 (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.

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 необходимо знать три величины: энергию, энтропию и информацию.

Энергия ( $E$ , кДж/моль) – количественная мера интенсивности различных форм перемещения и взаимодействия частиц в системе, включая перемещение системы в целом и ее взаимодействие с окружающей средой.

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 ( $E_{\text{пот}}$ ).

## 24.2. 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:  $U = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$ . 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.

**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 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 устанавливает 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:  $\Delta U = Q - A$ . Первое начало термодинамики : 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

*Энтальпия* – это термодинамическая функция, характеризующая энергетическое состояние системы при изобарно-изотермическом процессе.

$$U + pV = \Delta H - \text{энтальпия} \\ + Q = -\Delta H$$

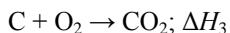
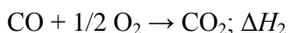
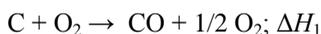
Первое начало термодинамики имеет огромное философское значение. Утверждая неуничтожаемость энергии, оно тем самым обосновывает и неуничтожаемость материи, поскольку энергия без материи существовать не может. Во всех процессах превращения материи неразрывно связаны с превращением энергии.

Во всех химических явлениях выполняется закон сохранения энергии. Соответственно и все законы термодинамики являются следствием первого начала термодинамики.

В 1836 г. Г. И. Гесс установил закон термодинамики: ***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  $B_1, B_2, B_3, \dots$ , который может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий. 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. 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 следующий 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.

### 24.3. Энтропия. 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:

$$S = \frac{Q}{T}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

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:  $\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}}$ .

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.

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. 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 сформулировать один из важных принципов самопроизвольности протекания процессов в системе, заключающийся в стремлении системы к минимуму энергии за счет выделения энергии в окружающую среду.

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:

$$S_{\text{г}} > S_{\text{ж}} > S_{\text{тв}}.$$

Энтропия простых веществ зависит от их аллотропной формы:

$$S(\text{C}_{\text{графит}}) > S(\text{C}_{\text{алмаз}}), S(\text{O}_2) > S(\text{O}_2).$$

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 ( $\Delta S_p^\circ$ ) определяется разностью алгебраических сумм стандартных энтропий продуктов реакции  $Y_j$  и исходных веществ  $X_i$  с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S_p^\circ = \sum v_j S_j^\circ(Y_j) - \sum v_i S_i^\circ(X_i).$$

Второй закон (второе начало) термодинамики определяет направленность и пределы протекания самопроизвольных процессов, в том числе и биохимических.

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.

#### **24.4. Свободная энергия Гиббса. Третий закон термодинамики**

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. Впер-

вые такую термодинамическую функцию ввел Д. У. Гиббс, и в память об этом американском ученом ее назвали 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 следующему уравнению:

$$\Delta G_p^\circ = \sum v_j \Delta G_j^\circ (Y_j) - \sum v_i \Delta G_i^\circ (X_i),$$

где  $\Delta G_p^\circ(Y_j)$ ,  $\Delta G_p^\circ(X_i)$  – стандартные энергии Гиббса продуктов реакции  $Y_j$  и исходных веществ  $X_i$ ;

$v_j$  и  $v_i$  – 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 термодинамическим критерием возможности самопроизвольного протекания любых процессов при  $p$ ,  $T = \text{const}$ .

Третий 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 с третьим 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  $\Delta G_p > 0$ .

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. 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 ( $G = \min$ );
- 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.

Термодинамическая особенность стационарного состояния открытых систем впервые сформулирована И. Р. Пригожиным (1946).

*В открытой системе в стационарном состоянии прирост энтропии в единицу времени  $\Delta S/\Delta t$  принимает минимальное положительное значение для данных условий, т. е.  $\Delta S/\Delta t \rightarrow \min$ .*

Поскольку энтропия является мерой деградации, или рассеяния энергии, принцип Пригожина приводит к важнейшему заключению: при стационарном состоянии рассеяние энергии Гиббса открытой системой оказывается минимальным.

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* – 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. 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.

Основные системы, 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 выражением  $\Delta G = 0$  и является энергетически самым выгодным, так как  $G = \min$ ;

- биологические системы в стационарном состоянии характеризуются выражением  $\Delta S/\Delta t \rightarrow \min$ , а в соответствии с законом сохранения  $S + I = \text{const}$  для живых систем должна быть справедлива закономерность  $\Delta I/\Delta t \rightarrow \max$  (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 25. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ**

25.1. Понятие о коллигативных свойствах.

25.2. Диффузия.

25.3. Осмос. Осмотическое давление.

25.4. Давление насыщенного пара растворителя над раствором.

25.5. Температура замерзания (кристаллизации) и кипения раствора.

### **25.1. Понятие о коллигативных свойствах**

Раствором называется гомогенная многокомпонентная система переменного состава, т. е., это продукт физического или химического взаимодействия растворителя и растворенного вещества. При образовании раствора подвергаются изменениям свойства растворенного вещества и растворителя. Эти свойства зависят от многих факторов. Однако есть специфические свойства, которые зависят только от концентрации растворенного вещества, и не зависят от его природы. Эти свойства называют коллективными или коллигативными, они характерны для идеальных растворов, в которых не происходят химические реакции между компонентами, а силы межмолекулярного взаимодействия между компонентами одинаковы. Образование этих растворов не сопровождается тепловым эффектом ( $\Delta H = 0$ ), и каждый компонент ведет себя независимо от других компонентов. Однако, к идеальным растворам по основным характеристикам очень близки разбавленные растворы. Таким образом, к основным коллигативным свойствам относятся:

- ✓ скорость диффузии;
- ✓ осмотическое давление;
- ✓ давление насыщенного пара растворителя над раствором;
- ✓ температура замерзания (кристаллизации) раствора;
- ✓ температура кипения раствора.

Коллигативные свойства растворов играют большую роль в поддержании организмом постоянства внутренних сред – обязательного условия его нормального функционирования.

Осмотические явления, протекающие в организме, во многом определяют особенности водно-солевого обмена, способствуя достаточному оводнению клеток и межклеточных структур. Обилие воды необходимо для нормального течения многообразных физических и химических процессов: гидратации и диссоциации веществ, реакций гидролиза, окисления и т. д.

Знание закономерностей протекания диффузии и осмоса позволяет понять:

- физико-химические процессы, лежащие в основе распределения жидкости между клетками и межклеточными структурами, между сосудистым руслом и внесосудистым пространством;
- явления тургора клеток, их цитоллиз и плазмолиз.

## 25.2. Диффузия

Диффузия лежит в основе многих явлений, известных нам из повседневной жизни. Благодаря диффузии ароматные молекулы цветов распространяются по воздуху, чтобы насекомые могли их найти и опылить. Однако диффузия также ответственна за распространение загрязняющих воздух веществ и образование смога, который угрожает людям даже на большом расстоянии от дымоходов, выделяющих вредные вещества. Несомненно, важно знать: от чего зависит скорость диффузии и какие вещества диффундируют быстрее, а какие медленнее.

*Диффузия* – это 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 ре-

зультат 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.

Скорость диффузии зависит от следующих факторов:

- температуры (диффузия происходит быстрее при более высоких температурах);
- молекулярной массы растворенного вещества (чем меньше масса частицы, тем больше ее скорость);
- агрегатного состояния веществ и свойств среды (скорость диффузии выше в средах, молекулы которых совершают направленное движение). Например, молоко быстрее смешается с кофе, если его размешать ложкой;
- число столкновений (меньшее количество столкновений означает более быстрый процесс диффузии).

В жидкостях молекулы находятся на меньшем расстоянии друг от друга, чем в газах, и сталкиваются чаще, диффузия происходит медленнее. Диффузия в твердых телах самая медленная, так как молекулы образуют кристаллическую решетку и не могут свободно двигаться, а лишь колеблются вокруг своих равновесных положений. Однако, когда поверхности двух различных твердых тел приводятся в контакт друг с другом, молекулы другого твердого тела могут быть обнаружены в каждом из них через некоторое время (следствия адгезии и когезии).

### 25.3. Осмос. Осмотическое давление

Одним из явлений, связанных с изменением концентрации свободных молекул растворителя, является **осмос**, если на пути диффузии частиц растворенного вещества и растворителя находится мембрана с избирательной проницаемостью, через которую свободно проходят только молекулы растворителя.

**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 ( $v_{р-ля}$ ) и от раствора к растворителю ( $v_{р-ля}$ ) будут различными ( $v_{р-ля} > v_{р-ля}$ ) вследствие:

- неодинаковой концентрации растворителя в разделенных частях системы,  $c_{р-ля}^I > c_{р-ля}^{II}$ ;

- 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. 25.1). 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.

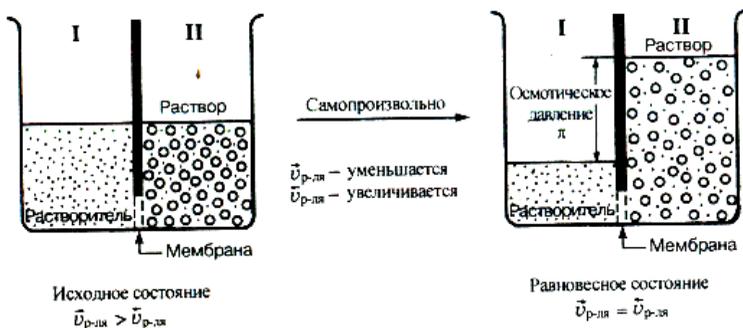


Рис. 25.1. Осмос в системе растворитель – раствор, разделенные мембраной с избирательной проницаемостью

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. Пфеддер и Я. Вант-Гофф, изучая количественную зависимость осмотического давления от внешних факторов (рис. 25.2), установили, что оно подчиняется объединенному газовому **закону Менделеева – Клапейрона**:  $\pi = cRT$ , где  $c$  – молярная концентрация вещества в растворе, моль/дм<sup>3</sup>.

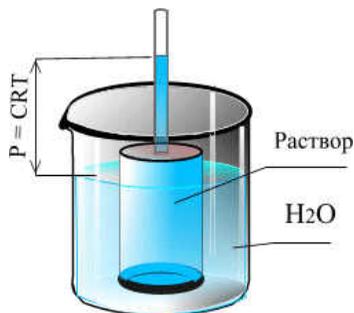


Рис. 25.2. Прибор для определения осмотического давления

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. Для электролитов молекул вещества в водном растворе характерна диссоциация. 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 выражается следующим отношением:

$$i = \text{число частиц растворенного вещества} / \text{число частиц исходного вещества}$$

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:

	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
$i_{\max}$	2	3	4	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:

$$\pi = i cRT, \text{ причем } \begin{array}{l} i > 1 \text{ для электролитов,} \\ i = 1 \text{ для неэлектролитов,} \\ i < 1 \text{ для веществ, склонных к ассоциации.} \end{array}$$

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. 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 (рис. 25.3).

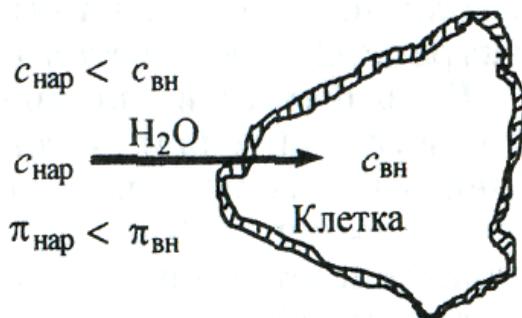


Рис. 25.3. Эндоосмос

В результате эндоосмоса вода диффундирует в клетку, происходит ее набухание 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 растворов достаточно велика, а прочность оболочки клетки небольшая, то эндоосмос приводит к разрушению клеточной мембраны 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 (рис. 25.4). Условие экзоосмоса:  $c_{\text{нар}} > c_{\text{вн}}$  ( $\pi_{\text{нар}} > \pi_{\text{вн}}$ ). 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.

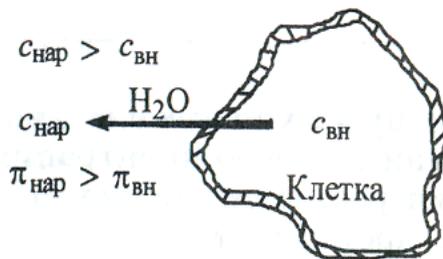


Рис. 25.4. Экзоосмос

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 атм, 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 атм) 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.

#### 25.4. Давление насыщенного пара растворителя 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 – конденса-

ция, 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  $v_{\text{исп}}$ ) равна числу молекул, возвращающихся из пара в жидкость (скорость конденсации  $v_{\text{конд}}$ ), т. е.  $v_{\text{исп}} = v_{\text{конд}}$ .

Давление пара, при котором при данной температуре в системе жидкость – пар наступает динамическое равновесие, характеризующееся равенством скоростей испарения и конденсации ( $v_{\text{исп}} = v_{\text{конд}}$ ), называется давлением насыщенного пара.

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. 25.5).

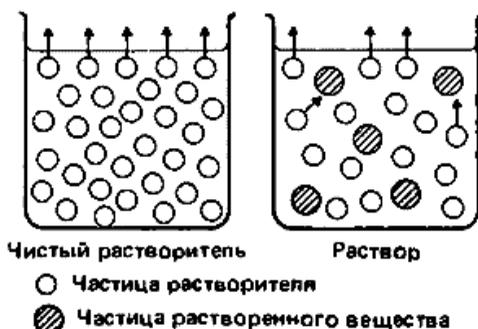


Рис. 25.5. Частицы нелетучего растворенного вещества препятствуют удалению с поверхности жидкости частиц растворителя и вследствие этого снижают давление пара

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;
- снижения концентрации молекул растворителя в растворе.

Следовательно, произойдет смещение равновесия в сторону жидкости, а давление насыщенного пара растворителя над раствором ( $p$ ) все-

гда 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:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = i \frac{n}{n + N},$$

причем  $i > 1$  для электролитов;  $i = 1$  для неэлектролитов;  $i < 1$  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.

### **25.5. Температура замерзания (кристаллизации) и кипения раствора**

Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и парообразном (рис. 25.6). 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 твердое) характеризуются соответственно температурами кипения и плавления. Растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

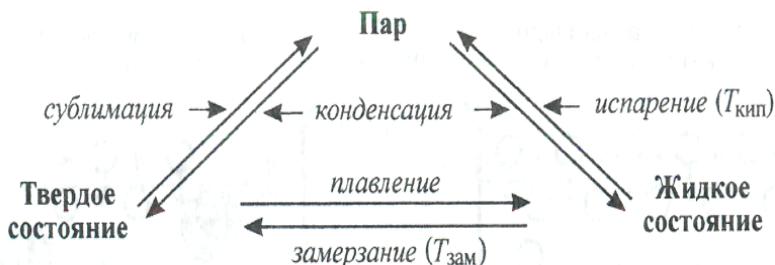


Рис. 25.6. Фазовые состояния и переходы

Переходы жидкости в другие фазовые состояния характеризуются температурами кипения и плавления.

**Температура кипения жидкости**  $t$ , при которой  $P$  насыщенного пара над жидкостью становится равным внешнему  $P$ .

**Температура замерзания жидкости**  $t$ , при которой  $P$  насыщенного пара над жидкостью становится равным  $P$  насыщенного пара над кристаллами этой жидкости.

Количественно влияние концентрации нелетучего вещества в растворе на значения его температур кипения или замерзания описывается вторым законом Рауля.

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/1000 г растворителя.

**Криоскопическая константа ( $K$ )** – величина, показывающая на сколько градусов ниже замерзает одномоляльный раствор данного неэлектролита, по сравнению с чистым растворителем. Криоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Для воды  $K = 1,86$  °С, для бензола – 5,12 °С, для нитробензола – 6,9 °С 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  $\Delta t = t_o - t_{\text{зам. D}} = K \cdot C_m(B) = K \cdot m_B \cdot 1000/M_B \cdot m_o$ ; где  $t_o$  – температура замерзания чистого растворителя;  $t_{\text{зам. D}}$  – температура замерзания раствора;  $C_m(B)$  – моляльность растворенного вещества;  $m_B$  – масса растворенного вещества;  $M_B$  – молярная масса растворенного вещества;  $m_o$  – 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  $-40^\circ\text{C}$ .

Второй 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.

Пониженная температура почвы тормозит рост надземной массы растений, замедляет прохождение фаз роста и развития, снижает урожай, причем снижение продуктивности растений при культуре на холодных почвах обусловлено в основном ухудшением условий минерального питания. Установлено, что при пониженной температуре почвы нарушается поглотительная деятельность корней, и в первую очередь усвоение корнями фосфора. Поэтому изучение влияния температурных условий на физиологические процессы в корнях поможет вскрыть причины, обуславливающие снижение продуктивности растений на холодной почве.

## Лекция 26. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

- 26.1. Равновесие в растворах слабых электролитов.
- 26.2. Взаимосвязь константы диссоциации и степени диссоциации.
- 26.3. Особенности растворов сильных электролитов. Ионная сила раствора.
- 26.4. Буферные растворы и механизм действия буферных систем.
- 26.5. Буферная емкость. Биологическое значение буферных систем.

### 26.1. 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  $\alpha$ :

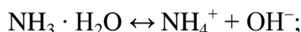
$\alpha$  = число диссоциированных молекул/общее число растворенных молекул.

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>3</sub> · H<sub>2</sub>O, 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 ре-

акции 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.

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:



$$\bar{v} = \bar{k}[\text{CH}_3\text{COOH}] = \bar{v} = \bar{k}[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+];$$

$$\bar{v} = \bar{k}[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = \bar{v} = \bar{k}[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-].$$

Для характеристики силы слабого электролита можно пользоваться значениями  $p K_a = -\lg K_a$ . 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):



$$K_a = \frac{\bar{k}}{k} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad K_b = \frac{\bar{k}}{k} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}.$$

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 намного меньше единицы, 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, и характеризуются 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.

## **26.2. Взаимосвязь константы диссоциации и степени диссоциации**

В отличие от сильных электролитов, которые в растворе диссоциированы практически полностью, диссоциация молекул слабых элек-

тролитов протекает обратимо и устанавливается равновесие:  $KA \leftrightarrow K^+ + A^-$ .

Применяя закон действия масс, можно записать:  $K = C_{K^+} \cdot C_A / C_{KA}$ .

**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:

	$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$		
исходная концентрация	$c$	$0$	$0$
равновесная концентрация	$c(1 - \alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1 - \alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}.$$

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.

### **26.3. Особенности растворов сильных электролитов. Ионная сила раствора**

В водных растворах сильные электролиты (например,  $HCl$ ,  $NaCl$ ,  $KOH$ ) 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 следующим уравнением:  $a(X_i) = \gamma(X_i) c(X_i)$ .

В бесконечно разбавленных растворах ( $c < 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>), где концентрации ионов малы и межмолекулярное взаимодействие практически отсутствует,  $\gamma(X_i) \approx 1$  и активности ионов очень близки 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/дм<sup>3</sup> 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

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (c_+ = 2c_{\text{соли}}, c_- = 3c_{\text{соли}}), I = 1/2 (c_+ \cdot 3^2 + c_- \cdot 2^2) = 15c_{\text{соли}} .$$

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:

$$\lg \gamma_i = -1/2 z_i^2 \sqrt{I} .$$

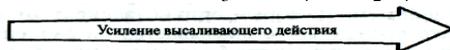
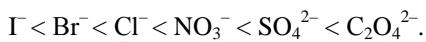
Из этого соотношения следует, что с увеличением ионной силы раствора коэффициент активности данного иона уменьшается. На практике значения коэффициентов активности ионов в растворах данной концентрации берут из справочных таблиц.

В биологических системах широко распространены межйонные взаимодействия, которые сильно зависят от ионной силы растворов,

что прежде всего сказывается на значениях констант диссоциации ионогенных групп биологических субстратов, так как они определяют активность 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.

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  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

## 26.4. Буферные растворы и механизм действия буферных систем

В процессе метаболизма в биологической клетке выделяется много кислот – пировиноградная, молочная и др. Но в организме строго сохраняется рН. Постоянство рН биологических сред поддерживается не только с помощью физиологических механизмов, но и с помощью физико-химического буферного действия, ионного обмена и диффузии. В живых организмах буферные системы поддерживают постоянство рН в растительном соке и тканях. В процессе обмена в живом организме образуются большие количества кислых продуктов. Поддержание на заданном уровне кислотно-основного равновесия обеспечивается на молекулярном уровне действием буферных систем.

Растворы, рН которых относительно мало изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или основания, называются *буферными*.

Буферные системы обеспечивают состояние кислотно-основного равновесия, соответствующего норме, – протолитический гомеостаз. Смещение протолитического равновесия в кислую область вызывает ацидоз, в щелочную – алкалоз. Постоянство рН биологических жидкостей, тканей и органов обусловлено наличием нескольких буферных систем, входящих в состав этих биообъектов.

### Классификация буферных растворов:

- по составу: кислотные, основные, солевые;
- по происхождению: естественные (кровь, клеточный сок, почва и т. д.) и искусственные (табл. 26.1).

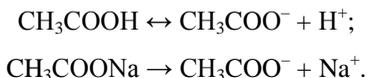
Таблица 26.1. Примеры искусственных буферных систем

<b>Кислотные</b> – состоят из слабой кислоты и соли этой кислоты, образованной сильным основанием	ацетатный буфер: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ гидрокарбонатный буфер: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$
<b>Основные</b> – состоят из слабого основания и соли этого основания, образованной сильной кислотой	аммонийный буфер: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$
<b>Солевые</b> – состоят из гидрофосфата и дигидрофосфата натрия или калия	фосфатный буфер: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ роль кислоты

Буферные растворы обычно содержат слабую кислоту и ее соль, например,  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOK}$  или слабое основание и его соль, например,  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ .

### Механизм буферного действия

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 ( $\text{H}_2\text{O}$ ):



Образование слабых электролитов при добавлении в буферный раствор кислоты или основания и обуславливает устойчивость рН.

Константа диссоциации кислоты

$$\begin{aligned}K_d &= ([\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]) / [\text{CH}_3\text{COOH}] \text{ или } [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = \\ &= K_d' / [\text{H}^+].\end{aligned}$$

Логарифмируя это уравнение, получаем

$$\text{pH} = \text{p}K_d + \lg([\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}]).$$

Так как соль полностью диссоциирована, то  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}}$ .

Поскольку доля диссоциированной кислоты мала, то можно принять, что концентрация недиссоциированной кислоты примерно равна исходной концентрации кислоты, т. е.  $C_{\text{кислоты}}$ :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = a_{\text{соли}} / a_{\text{кислоты}} = C_{\text{соли}} / C_{\text{кислоты}}.$$

Соответственно  $\text{pH} = \text{p}K_d + \lg(C_{\text{соли}} / C_{\text{кислоты}})$ .

Рассчитаем рН рассмотренного раствора, в котором

$$C_{\text{соли}} = C_{\text{кислоты}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3.$$

В этом случае  $\text{pH} = \text{p}K_d = 4,75$ .

Если в этот раствор добавить  $\text{HCl}$  концентрации  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, то из-за реакции  $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{COO}^- \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}^-$  концентрация соли уменьшится на  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, а концентрация кислоты увеличится на  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. 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.

Особый интерес представляет механизм действия белковых буферных систем. Белки в изоэлектрическом состоянии практически не проявляют буферных свойств. Но если к белкам добавить некоторое количество кислоты или щелочи, они начинают проявлять буферное действие. Часть белка переходит в форму «белок – кислота» или в форму «белок – основание».

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.

## 26.5. Буферная емкость. Биологическое значение буферных систем

Способность буферного раствора сохранять рН неограничена. Буфер имеет определенную буферную емкость. Буферная емкость (*BE*) – способность буферного раствора оказывать сопротивление действию кислот или щелочей, вводимых в раствор в одинаковых количествах и определенной концентрации.

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  $\pm 1$ .

Буферная система поддерживает рН в заданном пределе только при условии, что количество прибавляемых электролитов к раствору сильной кислоты или сильного основания не превышает определенной величины. Предел, в котором проявляется буферное действие, называется *буферной емкостью*. Численное значение буферной емкости (*B*) определяется числом моль эквивалентов сильной кислоты или основания, которое необходимо добавить к 1 дм<sup>3</sup> буферного раствора, чтобы изменить значение рН на единицу. Буферную емкость рассчитывают

по уравнению:

$$B = \frac{C_{\text{экв}} \cdot V}{V_{\text{буф}}},$$

где  $B$  – буферная емкость, моль/дм<sup>3</sup>;

$C_{\text{экв}}$  – молярная концентрация эквивалента раствора электролита, моль/л;

$V$  – объем раствора электролита, см<sup>3</sup>;

$V_{\text{буф}}$  – объем буферного раствора, см<sup>3</sup>.

Буферная емкость зависит от концентрации компонентов буферного раствора и от соотношения между этими компонентами. С увеличением концентраций компонентов буферной смеси буферная емкость возрастает. Максимальное буферное действие проявляется в случае, если компоненты присутствуют в растворе в эквивалентных количествах.

Буферная емкость раствора тем больше, чем больше концентрация компонентов буфера (кислоты и ее 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 0,1 М.

Буферные системы служат для:

- для предотвращения избыточного возрастания кислотности или щелочности почвы, создавая и поддерживая тем самым условия для жизни растений;
- создания среды с определенным значением рН в научных исследованиях и во многих технологических процессах производства;
- приготовления образцовых буферных растворов для калибровки и настройки приборов;
- поддержания постоянства значений электрохимических потенциалов.

Растительные соки также представляют собой буферные растворы сложного состава. Почвы и почвенные растворы аналогично растворам биологического происхождения обладают определенной буферностью, что хорошо видно из следующего опыта. Если взять две навески почв с нейтральной реакцией (одну суглинистую, другую – песчаную) и к обеим навескам добавить одинаковое количество кислоты 0,05 н. концентрации, то после взбалтывания рН равновесных растворов суспензий окажется неодинаковой. рН суспензии песчаной почвы будет значительно ниже, чем суглинистой. Таким образом, суглинистая почва

препятствует сильному подкислению, обладает гораздо большей буферностью по сравнению с песчаной. Буферность твердой фазы почвы обуславливается в основном двумя факторами: количеством почвенных коллоидов и составом поглощенных катионов: Большое значение имеют также энергия поглощения водородных ионов почвенными коллоидами и степень диссоциации последних. Поскольку органические вещества почвы преимущественно состоят из слабых кислот (т. е. кислот с очень малой константой диссоциации), они в значительной степени связывают поступающие в почвенный раствор ионы водорода и тем самым оказывают буферное действие против подкисления почвы. Опыт показывает: чем больше данная почва содержит органического вещества, тем выше ее буферное действие. Почвенный раствор обладает буферностью в том случае, если в нем присутствуют соли сильных оснований и слабой кислоты. К сильным основаниям относятся натрий, калий, к более слабым – кальций и магний. Из слабых кислот в почвах присутствуют гуминовые и фульвокислоты, щавелевая и др. Из сильных кислот в почве могут присутствовать серная и азотная. Эти кислоты попадают в почву с удобрениями или освобождаются при поглощении растениями питательных элементов из физиологически кислых удобрений, например аммония из сульфата аммония и т. д. Чем выше содержание в почвенном растворе этих солей, тем выше его буферная способность. Практика сельского хозяйства показывает, что в слабобуферных почвах реакция среды может довольно резко изменяться от внесения физиологически кислых или щелочных удобрений. В почвах, обладающих хорошей буферностью, этого не происходит. Буферность почв по отношению, например, к кислотам определяют титрованием, добавляя к почвенной суспензии небольшими порциями кислоту и измеряя реакцию суспензии (рН). Если при этом реакция изменяется очень заметно, почва обладает сравнительно малой буферностью. Внесением органических и минеральных коллоидов (например, ила или глины) буферность почвы можно значительно улучшить. В кислых почвах буферность по отношению к кислотам можно повысить внесением в почву известняка ( $\text{CaCO}_3$ ). Вносить минеральные удобрения в почвы с малой буферностью рекомендуется в несколько приемов и уменьшенными дозами, чтобы предотвратить резкое смещение реакции среды.

Буферной способностью обладает твердая часть почв и в меньшей степени почвенный раствор. В нейтральных и слабокислых почвах буферная способность почвенных растворов зависит от наличия в них

буферной системы из уголекислоты и бикарбоната кальция. При добавлении к указанной буферной системе сильной кислоты образуется нейтрально реагирующая кальциевая соль последней и слабая кислота  $\text{CO}_2$  в свободном состоянии; таким образом, вместо сильной кислоты в почвенном растворе остаётся слабая кислота, благодаря чему кислотность раствора мало повышается. Свободные щёлочи, в случае их прибавления к этой буферной системе, связываются уголекислотой в уголекислые соли (например,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в трудно растворимый уголекислый кальций), вследствие чего резкого подщелочения реакции не происходит. При наличии в почвенном растворе буферной системы из уголекислоты и бикарбоната кальция рН раствора обычно колеблется в пределах от 5,3 до 8,4.

Буферность почвенных растворов может обуславливаться также наличием в них других буферных систем – из фосфорной кислоты и её солей, органических кислот и их солей, солей алюминия и пр. или содержанием в почвенном растворе амфотерных веществ, обладающих способностью связывать как водородные, так и гидроксильные ионы (аминокислоты, гуминовые вещества и т. д.).

Состав почвенного раствора и, следовательно, его буферные свойства зависят от свойств твёрдой части почвы; последняя, в основном, и определяет буферность почв.

## **Лекция 27. ЭЛЕКТРОХИМИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

27.1. Гальванический элемент.

27.2. Электродный потенциал и уравнение Нернста.

27.3. Классификация электродов.

27.4. Удельная и эквивалентная электропроводность.

27.5. Молярная электрическая проводимость.

### **27.1. Гальванический элемент**

При соприкосновении проводника первого рода (электрода) с полярным растворителем (водой) либо раствором электролита на границе электрод – жидкость возникает 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 взаимодей-

ствия 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. 27.1, *a*).

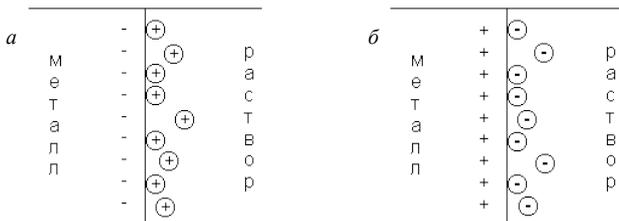


Рис. 27.1. Схема двойного электрического слоя на границе электрод – раствор:  
*a* – медный электрод в воде; *б* – медный электрод в растворе  $\text{CuSO}_4$

Отрицательный заряд на электроде будет препятствовать дальнейшему переходу ионов меди в раствор, и через некоторое время установится динамическое равновесие, которое можно однозначно охарактеризовать потенциалом электрического поля ДЭС, 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.

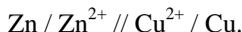
1.  $C < C_0$ . Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое меньше равновесной, начнется переход ионов из электрода в раствор; электрод заряжается отрицательно, в поверхностном слое раствора катионов будет больше, чем анионов (рис. 27.1, *a*).

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. 27.1, *б*).

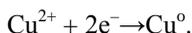
3.  $C = C_0$ . Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое равна равновесной (такие растворы называют нулевыми), заряд на электроде не возникает, двойной электрический слой не образуется.

Рассмотрим простейший гальванический элемент Даниэля – Якоби, состоящий из двух полуэлементов – 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 элек-

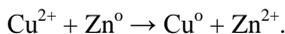
тролита. Схематически данный элемент изображается следующим образом:



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; при этом протекание процесса на одном электроде обуславливает одновременное протекание противоположного процесса на другом:



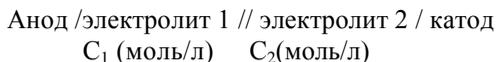
Электрод, на котором при работе гальванического элемента протекает процесс окисления, называется анодом, электрод, на котором идет процесс восстановления – катодом. При схематическом изображении гальванических элементов слева записывают анод, справа – катод (стандартный водородный электрод всегда записывают слева). Суммарный окислительно-восстановительный процесс, происходящий в гальваническом элементе, выражается следующим уравнением:



Таким образом, гальванический элемент можно определить как прибор для преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления. Максимальная разность потенциалов, возникающая при обратной работе гальванического элемента, есть электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.

*Гальванические элементы (ГЭ)* – это химические источники тока одноразового действия. Они состоят из проводников первого рода, проводников второго рода (растворы или расплавы электролитов) и электродов, погруженных в растворы или расплавы электролитов. В ГЭ энергия химической окислительно-восстановительной реакции непосредственно преобразуется в электрическую.

Простейшая схема гальванического элемента:



Химическое уравнение, описывающее процесс, происходящий в элементе, включает две реакции, протекающие на каждом из электродов. Считают, что реакция окисления всегда происходит на левом электроде, реакция восстановления – на правом, причем это допущение целиком обусловлено способом написания уравнения и совершенно не связано с истинным направлением реакции.

Все стандартные полуэлементы или гальванические пары располагают в порядке возрастания их восстановительных потенциалов, определяемых по отношению к стандартному водородному полуэлементу (0,000 В) и приводятся обычно для температуры 25 °С.

## 27.2. Электродный потенциал и уравнение Нернста

ЭДС гальванического элемента 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  $\epsilon$ , называется ЭДС элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода, 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):

$$E = E_M^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{M^{z+}}$$

В уравнении Нернста  $E^\circ$  – стандартный электродный потенциал, равный потенциалу электрода при активности иона металла, равной 1 моль/дм<sup>3</sup>. Стандартные электродные потенциалы электродов в водных растворах составляют ряд напряжений. 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.

Расчет ЭДС элемента Даниэля – Якоби с помощью уравнения Нернста. ЭДС всегда является положительной величиной и равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}};$$

$$E_{\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cu}^{2+}];$$

$$E_{\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}^{2+}];$$

$$E = E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \right].$$

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:

$$E = E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}}.$$

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.

Если величина  $E$  элемента оказывается положительной, то это значит, что реакция протекает самопроизвольно в соответствии с написанным уравнением. Величина  $\Delta G$  в этом случае должна быть отрицательной, так как  $\Delta G = -nEF$ . Таким образом, знак потенциала гальванического элемента является вторым критерием самопроизвольного

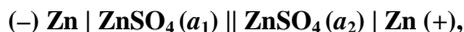
протекания реакции. Если же величина  $E$  элемента отрицательна, то это значит, что реакция протекает самопроизвольно в направлении, обратном написанному. Если мы хотим провести реакцию, для которой характерно отрицательное значение  $E$ , то к элементу следует подключить внешний источник тока с ЭДС, несколько превышающей потенциал гальванического элемента.

Уравнение объясняет также и работоспособность так называемых 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, так как стандартные электродные потенциалы обоих электродов равны; для ЭДС концентрационного гальванического элемента получаем

$$E = E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

Единственным результатом работы концентрационного элемента является перенос ионов металла из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Таким образом, 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.

В концентрационных гальванических цепях ЭДС возникает вследствие различных активностей электродных растворов, различных активностей вещества электродов или того и другого вместе. Пример концентрационного элемента:



где  $(a_1) < (a_2)$ .

Электродвижущую силу таких цепей можно рассчитывать по уравнению:

$$E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1},$$

где  $a_1 < a_2$ .

ОВ-процессы принадлежат к числу чрезвычайно широко распространенных в почвах химических реакций и играют огромную роль в почвообразовании и плодородии. Почва представляет собой сложную

систему, в ней непрерывно протекает целый ряд самостоятельных ОВ-процессов. Нормальный рост и развитие растений возможны только при определенном окислительно-восстановительном состоянии почвы. Чаще ОВ-процессы в почве необратимы. Сюда относятся большинство реакций окисления органических веществ.

Важнейшим наиболее сильно действующим окислителем в почве является молекулярный кислород, содержащийся в почвенном воздухе и почвенном растворе. В связи с этим направление ОВ-процессов связано с условиями аэрации. Ухудшение условий аэрации (повышение влажности, уплотнение и т. д.) приводит к снижению ОВП почвы.

В хорошо аэрируемых почвах ОВП ( $Eh$ ) изменяется в пределах 300–750 мВ. Заблачивание и оглеение сопровождаются сильным развитием в почве восстановительных процессов, приводящих к накоплению вредных для растений веществ, и  $Eh$  почвы снижается до величины, меньшей 200 мВ. Величина  $Eh = 750$  мВ связана с ОВ-состоянием, близким к полному аэриобиозису, при котором также происходит нарушение питания растений.

Величина  $Eh$  дерново-подзолистых почв в летний период колеблется в пределах 600–750, черноземов – 450–600, сероземов – 350–450 мВ.

Величину ОВП почв, как и других ОВ-систем, можно рассчитать по следующему уравнению:

$$Eh = E^\circ + \frac{59}{n} \cdot \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

где  $Eh$  – величина потенциала, возникающего на электроде окислителя и восстановителя в данной системе;

$E^\circ$  – нормальный электродный потенциал системы;

$n$  – количество электронов, участвующих в ОВ-процессе.

Значение  $Eh$  почвы, как и других систем, зависит от рН раствора. В почвах изменение рН на одну единицу изменяет значение  $Eh$  на 57–59 мВ (в зависимости от температуры). С целью получения сравнимых данных по ОВ-условиям в объектах, имеющих различное значение рН, Кларк предложил характеризовать ОВ-условия показателем  $rH_2$ , значение которого можно вычислить по уравнению:

$$rH_2 = (Eh / 30) + 2pH.$$

По Кларку  $rH_2 = -\lg H_2$ , т. е. показатель  $rH_2$  есть отрицательный десятичный логарифм количества газообразного водорода, содержащегося в растворе.

В физиологических средах величина  $r\text{H}_2$  обычно находится в пределах 5–28 единиц. В хорошо аэрируемых почвах  $r\text{H}_2$  обычно принимает значения 28–34 единицы, при развитии восстановительных процессов – 22–25, а в оглеенных почвах – ниже 20.

### 27.3. Классификация электродов

По типу электродной реакции все электроды можно разделить на три 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. Таким образом электроды первого рода обратимы по катиону и их потенциал связан уравнением Нернста с концентрацией катиона (к электродам первого рода относят также и водородный электрод).

$$E = E^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{M^{z+}}.$$

**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:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln [A^{z-}].$$

**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:  $\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+$ .

Электрохимическое равновесие на электроде можно рассматривать в следующем виде:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ .

Потенциал водородного электрода зависит от активности ионов  $\text{H}^+$  в растворе и давления водорода; потенциал стандартного водородного электрода (с активностью ионов  $\text{H}^+$  1 моль/дм<sup>3</sup> и давлением водорода 101,3 кПа) принят равным нулю. Поэтому для электродного потенциала нестандартного водородного электрода можно записать:

$$E_{\text{H}} - \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2}.$$

*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  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ :



Каломельный электрод обратим относительно анионов хлора и уравнение Нернста для него имеет вид:

$$E_{\text{ккм}} = E_{\text{ккм}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-].$$

*Хлорсеребряный электрод.* В качестве электрода сравнения используют также другой электрод второго рода – хлорсеребряный, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра и помещенную в раствор хлорида калия. Хлорсеребряный электрод также обратим относительно анионов хлора:



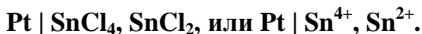
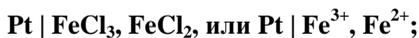
Величина потенциала хлорсеребряного электрода зависит от активности ионов хлора. Данная зависимость имеет следующий вид:

$$E_{\text{xc}} = E_{\text{xc}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-].$$

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, pH раствора) потенциометрическим методом, основанном на определении потенциала электрода в растворе с неизвестным pH и последующим расчетом pH 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.

*Электродом третьего рода* называется окислительно-восстановительный электрод. Эти электроды выполнены из инертного металла (Pt, Au, Ir) и погружены в раствор с окислительно-восстановительной средой:



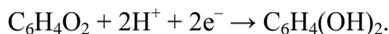
Потенциал ОВ-электрода определяется из уравнения Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где  $a_{\text{Ox}}$  и  $a_{\text{Red}}$  – активности окисленной и восстановленной форм;

$n$  – число электронов, участвующих в ОВ-процессе.

Хингидронный электрод, относящийся к классу окислительно-восстановительных электродов, 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 так называемым окислительно-восстановительным электродом; зависимость его потенциала от активности ионов водорода имеет следующий вид:

$$E_{\text{хг}} = E_{\text{хг}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] = E^{\circ} \cdot C_{\text{хг}} - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}.$$

Стеклянный электрод, являющийся наиболее распространенным индикаторным электродом, относится к так называемым 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.

#### 27.4. Удельная и эквивалентная электропроводность

Сольватированные ионы в растворе находятся в непрерывном хаотическом движении. При приложении к такому раствору электрического поля появляется упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам, т. е. возникает электрический ток. 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 м<sup>3</sup> раствора, помещенного между двумя параллельными электродами площадью 1 м<sup>2</sup> на расстоянии 1 м.

*Эквивалентная электропроводность* ( $\lambda$ ) – это электропроводность раствора, содержащего одну молярную массу эквивалента (1 кг-экв) и помещенного между одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии 1 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 (Ом<sup>-1</sup> · м<sup>2</sup>/моль или См · м<sup>2</sup>/моль, где См = Ом<sup>-1</sup> – Сименс) – табличная величина. Значения подвижностей наиболее распространенных ионов приведены в табл. 27.1.

Таблица 27.1. Эквивалентные электрические проводимости некоторых ионов при 18 °С

Катион	$\lambda_{\pm}$ , См · м <sup>2</sup> /кмоль	Анион	$\lambda_{\pm}$ , См · м <sup>2</sup> /кмоль
H <sup>+</sup>	31,5	OH <sup>-</sup>	17,1
Na <sup>+</sup>	4,28	Cl <sup>-</sup>	6,6
K <sup>+</sup>	6,4	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6,39	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,3
½Mg <sup>2+</sup>	4,5	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	3,5
½Ca <sup>2+</sup>	5,07	½CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6,05
½Cu <sup>2+</sup>	4,53	½SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,84

Видно, что основная часть ионов имеет близкие значения  $l$ , только ионы водорода (точнее, ион гидроксония H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) 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: H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>O + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>O + OH<sup>-</sup>. 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.

Как для сильного, так и для слабого электролита в разбавленных растворах электропроводность с ростом концентрации повышается. В разбавленных растворах  $l_K$  и  $l_A$  от концентрации не зависят,  $\alpha$  – 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.

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, электростати-

ческое 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  $C$ .

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.

Вместо единой формулы ( $\chi = \alpha \cdot C \cdot (\lambda_+ + \lambda_-)$ ) удобнее считать по частям. Сразу рассчитывают эквивалентную электропроводность всего вещества при бесконечном разведении  $\lambda_\infty$ , когда степень диссоциации солей стремится к полной. Затем умножив  $\lambda_\infty$  на степень диссоциации  $\alpha$ , находят эквивалентную электропроводность при конечном разведении  $\lambda_V$ . Умножив последнюю на  $C$ , находят удельную электропроводность  $\chi$ :

$$\lambda_\infty = (\lambda_+ + \lambda_-);$$

$$\lambda_V = \alpha \cdot \lambda_\infty;$$

$$\chi = \lambda_V \cdot C.$$

## 27.5. Молярная электрическая проводимость

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 молях, деленных на дециметр кубический (1 моль/дм<sup>3</sup> = 10<sup>3</sup> моль/м<sup>3</sup>), то  $\lambda = \chi / C = \chi / 1000 C$  (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. 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  $\lambda^\circ$ .

*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, образуемых 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 пере-

стает зависеть от концентрации и становится постоянной величиной. Это наблюдается уже при концентрациях  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, что позволяет определять значения  $\lambda^\circ$  сильных электролитов экспериментально.

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 меж-ионные 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 1 В/м через поперечное сечение раствора площадью 1 м<sup>2</sup> за 1 секунду.

Предельную молярную электрическую проводимость иона можно рассчитать по формуле

$$\lambda^\circ_{\pm} = u^\circ z q_e N_A = u^\circ I z F = 96\,500 u^\circ \pm z,$$

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 прил. 2, 3.

Значения предельной молярной электрической проводимости

ионов позволяют рассчитать предельную молярную электрическую проводимость данного электролита на основании закона Кольрауша.

Предельная молярная электрическая проводимость данного электролита равна сумме предельных молярных проводимостей ионов, входящих в его состав.

В общем виде применительно к электролиту типа  $Kt_nAn_m$ , диссоциирующему по уравнению  $Kt_nAn_m \leftrightarrow nKt^{m+} + mAn^{n-}$  закон Кольрауша записывается так:

$$\lambda^\circ(Kt_nAn_m) = n\lambda^\circ_+(Kt^{m+}) + m\lambda^\circ_-(An^{n-}),$$

где  $n$  и  $m$  – формульные индексы;

$\lambda^\circ_+(Kt^{m+})$  и  $\lambda^\circ_-(An^{n-})$  – 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:

- 1) степень диссоциации слабого электролита в растворе  $a = \lambda/\lambda^\circ$ ;
- 2) константу его диссоциации  $K - c\alpha^2/(1 - \alpha) = c(\lambda/\lambda^\circ)^2/(1 - \lambda/\lambda^\circ)$ ;
- 3) 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 не-

сколько 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).

## **Лекция 28. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ**

28.1. Сущность поверхностного натяжения.

28.2. Количественная мера адсорбции.

28.3. Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра.

28.4. Обменная адсорбция.

### **28.1. Сущность поверхностного натяжения**

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 ее 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 ее 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.

Поверхностная активность – это способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя.

$$g = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta C},$$

где  $\Delta\sigma$  – изменение поверхностного натяжения,  $\sigma_{p-ра} - \sigma_{p-ля}$ , Дж/м<sup>2</sup>;

$\Delta C$  – изменение концентрации,  $C_{p-ра} - C_{p-ля}$ , 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). Их классификация показана на рис. 28.1.

<p><b>1. Поверхностно-активные в-ва (ПАВ) ↓ σ</b></p>	$\sigma_{p-ра} < \sigma_{p-ля} \quad \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} < 0$
<p><b>2. Поверхностно-инактивные в-ва (ПИВ) ↑ σ</b></p>	$\sigma_{p-ра} > \sigma_{p-ля} \quad \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} > 0$
<p><b>3. Поверхностно-неактивные в-ва (ПНВ)</b></p>	$\sigma_{p-ра} = \sigma_{p-ля} \quad \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = 0$



Рис. 28.1. Классификация веществ и строение ПАВ

Вещества	Классы соединений
Поверхностно-активные в-ва (ПАВ)	Спирты; карбоновые кислоты; сложные эфиры; амины
Поверхностно-инактивные в-ва (ПИВ)	Неорганические кислоты; соли; основания; аминокислота (глицин)
Поверхностно-неактивные в-ва (ПНВ)	Сахароза

Влияние поверхностного слоя фазы на ее 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. 28.2).

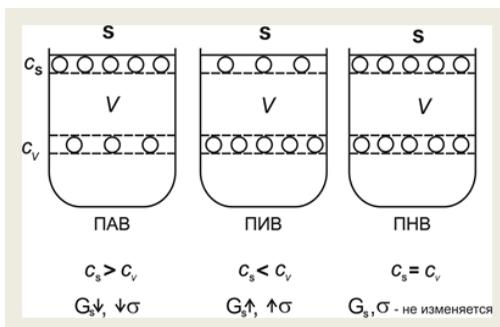


Рис. 28.2. Адсорбция на подвижной границе раздела фаз

В жидких растворах поверхностное натяжение  $\sigma$  является функцией от концентрации растворенного вещества. На рис. 28.3 представлены три возможных зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора (изотермы поверхностного натяжения).

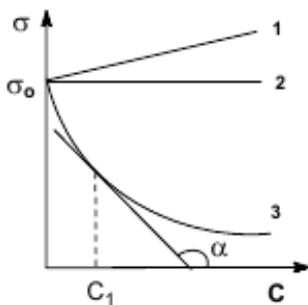


Рис. 28.3. Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ (1, 2) и ПИВ (3)

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.

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.

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.

Уменьшение поверхностного натяжения и, следовательно, поверхностной энергии происходит в результате адсорбции ПАВ на поверхности раздела жидкость – пар, т. е. того, что концентрация поверх-

ностно-активного вещества в поверхностном слое раствора оказывается больше, чем в глубине раствора.

**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. 28.4).

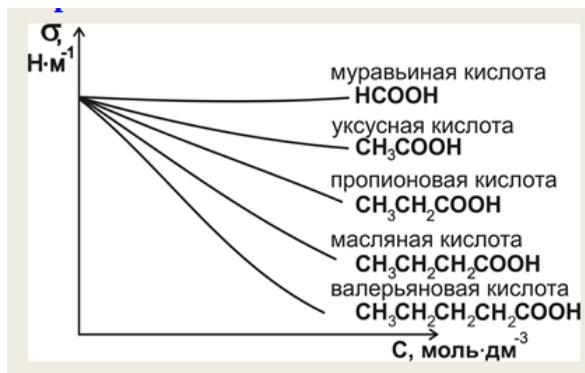


Рис. 28.4. Семейство изотерм поверхностного натяжения для гомологического ряда карбоновых кислот

## 28.2. Количественная мера адсорбции

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 веще-

ства 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. 28.5). 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.

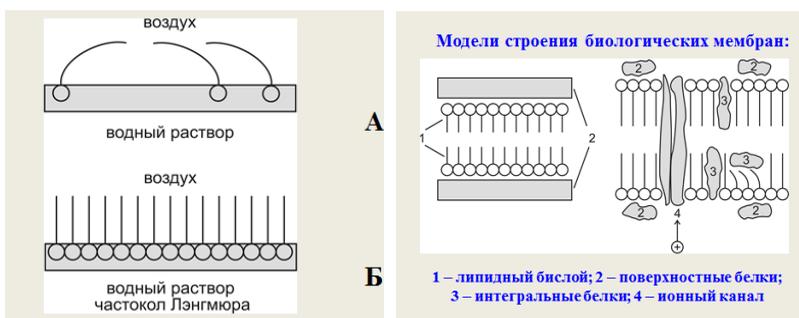


Рис. 28.5. Предельная ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое

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 ее 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.

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.

### 28.3. Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра

Единой теории, которая достаточно корректно описывала бы все виды адсорбции на разных поверхностях раздела фаз, не имеется. Рас-

смотрим 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 так называемых 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; таким образом, 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  $x = \Gamma / \Gamma_0$ .

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{C}{C+b} ; \quad \Gamma = \Gamma_0 \cdot \frac{C}{C+b} .$$

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. 28.6. Константу  $b$  можно определить графически, проведя касательную к изотерме адсорбции в точке  $C = 0$ .

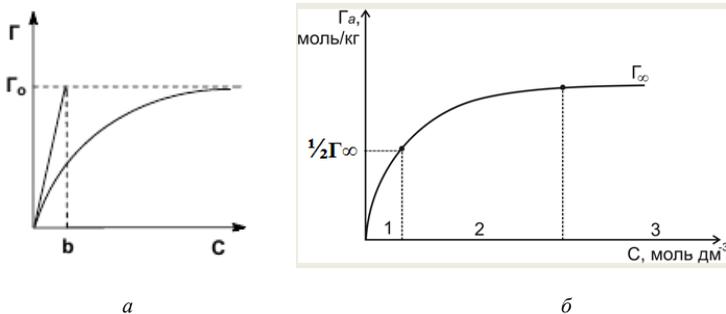


Рис. 28.6. Изотерма мономолекулярной адсорбции (а),  
изотерма адсорбции Лэнгмюра (б)

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.

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 (так называемая удельная адсорбция  $x/m$ ), должно быть пропорционально равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для веществ, адсорбируемых из раствора) адсорбента, возведенной в некоторую степень, которая всегда меньше единицы:

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot P^n; \quad \frac{x}{m} = \alpha \cdot C^n \cdot$$

Показатель степени  $n$  и коэффициент пропорциональности  $\alpha$  в уравнении Фрейндлиха определяются экспериментально. Таким образом, 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. 28.7):  $\operatorname{tg} \alpha(\beta) = 1/n$ .

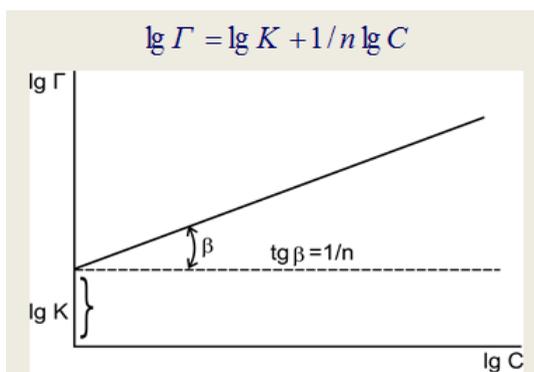


Рис. 28.7. Изотерма адсорбции Фрейндлиха в логарифмических координатах (графическое нахождение констант)

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. 28.8).

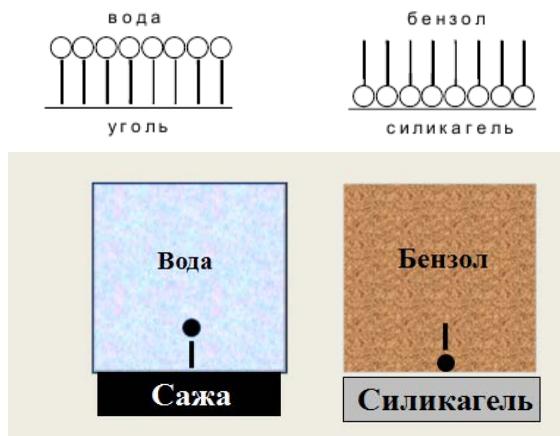


Рис. 28.8. Ориентация молекул ПАВ на поверхности адсорбента

## 28.4. Обменная адсорбция

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 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 достраивать его кристаллическую решетку или может образовывать с одним из ионов, входящим в состав кристалла, мало-растворимое 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  $\Gamma = \Gamma_{\infty} Kc / (1 + Kc)$ , где  $K$  – константа равновесия адсорбции. В случае адсорбции газов концентрацию  $c$  следует 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:

$$A = x/m = Kc^{1/n},$$

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 и 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 необходимо 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 противоионов, 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 потенциалопределяющие 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 потенциалопределяющих ионов избирательная. Противоионами могут быть любые по природе ионы, но обязательно другого знака заряда, чем потенциалопределяющие.

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 ва-

лентных 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.

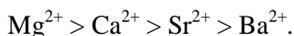
Избирательная адсорбция подчиняется правилу Фаянса – Пескова: на поверхности кристалла из раствора в первую очередь адсорбируются ионы, входящие в состав кристалла и способные достроить его кристаллическую решетку, либо ионы, образующие с ионами кристалла труднорастворимое соединение. Из этого правила 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 свидетельствует 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 возрастает. 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. Ионообменная 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 одного вида (например,  $\text{K}^+$  на  $\text{K}^+$ ), так и ионы разной природы, но с тем же знаком заряда. Ионообменная 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 29. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ: ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА

29.1. Признаки объектов коллоидной химии и количественные характеристики дисперсных систем.

29.2. Классификация дисперсных систем.

29.3. Методы получения дисперсных систем.

29.4. Строение коллоидных частиц (мицелл).

### 29.1. 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 – 1861 г.

Исторически первым было название «коллоидная химия». Это было связано с тем, что в 1861 г. 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, так как 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.;
- строительстве – бетоны, пенопласты, краски;
- экологии – аэрозоли, очистка вод, пыль;
- медицине – биологические процессы, механизмы влияния на организм;
- метеорологии – облака, туманы;
- почвоведении – капиллярные эффекты;
- косметологии, фармацевтике – изготовление средств и лекарств;
- пищевой промышленности – изготовление шоколада, майонеза, сладостей, маргарина;
- текстильной и бумажной промышленности – 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.

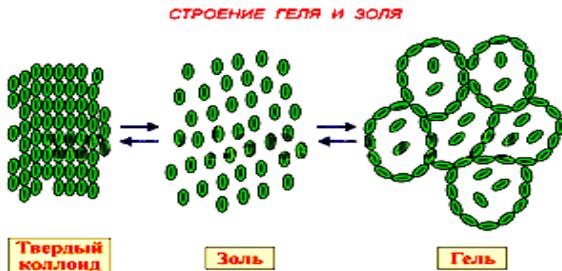
### ***Количественные характеристики дисперсных систем***

Степень измельчения (дробления) вещества называется степенью дисперсности.

Для характеристики дисперсных систем используют три основных величины:

1. Поперечный размер частиц ( $\varnothing$ , ребро куба) –  $d$ ;  $[d] = \text{см}, \text{м}$ .
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 м<sup>3</sup>.
3. Площадь удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) – 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.



## 29.2. Классификация дисперсных систем

### 1. По степени дисперсности:

- *грубодисперсные*  $d \geq 10^{-5}$  м (10 мкм) – пыли, пески;
- *микрорегетерогенные*  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  м – эмульсии, суспензии, пены;
- *коллоидно-дисперсные* в жидкой среде (золи)  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  (истинно коллоидные) – гидрозолы, органозолы, аэрозоли;
- *молекулярно или ионодисперсные (истинные растворы)*  $< 10^{-9}$  м.

Частицы золей невидимы в оптический микроскоп, водные системы прозрачны, фильтруются через обычные фильтры.

Самую большую  $S_{уд}$  имеют коллоидные растворы, в истинных растворах межфазные поверхности отсутствуют. Коллоидные системы реальные как правило полидисперсны.

### 2. По степени взаимодействия между частицами дисперсной фазы:

- *свобододисперсные* – 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  $d_{пор} < 2$  нм – микропористые;

2 – 200 нм – переходные;

>200 нм – 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);
- *фибрилярные* (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 (табл. 29.1). Комбинируя попарно эти агрегатные состояния, можно получить **9** различных состояний.

Таблица 29.1. Агрегатные состояния дисперсных систем

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условные обозначения	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 <sub>1</sub> /ж <sub>2</sub>	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, аметисты, 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, оно не являются гетерогенными системами (нет одного признака). В то же время изучение свойств высокомолекулярных соединений представляет исключительный интерес в биологии и медицине, так как к ним относят растворы белков, полисахаридов, нуклеотидов.

### 29.3. Методы получения дисперсных систем

Всякое вещество можно получить в дисперсной системе, если создать для этого необходимые условия. Так как 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 высокомолекулярных 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/с.

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).
2. Гидролиз  $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$  (золь гидроксида железа).
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 иодида серебра).

Для получения высокодисперсных систем в жидких средах используются 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/дм<sup>3</sup>.
2. Вводят специальные вещества (стабилизаторы), которые уменьшают слипание, создавая защитную прослойку (мыло, желатин).

#### **29.4. Строение 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 происхо-

дит 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  $\varphi$ ,  $q$ , 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 AgI может образовываться ДЭС по следующему механизму: при растворении AgI в воду преимущественно переходят  $\text{Ag}^+$ , так как они сильнее гидратируются. В результате поверхность AgI будет иметь избыточный отрицательный заряд за счёт  $\Gamma^-$  (потенциал определяющий ион), который будет нейтрализован избытком ионов  $\text{Ag}^+$  (противоионов). При добавлении в раствор соли  $\text{AgNO}_3$  возрастает электрохимический потенциал Ag определяющий ион и противоион поменяются местами. Для определения заряда поверхности используют **правило Фаянса-Панета**, согласно которому структуры кристаллической решётки могут достраивать только те ионы, которые входят в её состав

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 NaCl приводит к избирательной адсорбции 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.

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.

Для определения знака заряда на поверхности в безэлектролитном растворе работает правило Кёна: из двух соприкасающихся фаз поло-

жительно заряжается та, которая имеет большую  $\epsilon$  (диэлектрическая проницаемость). Поэтому все недиссоциируемые вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей большую  $\epsilon$ , заряжаются отрицательно.

Частицу дисперсной фазы вместе с двойным электрическим слоем называют мицеллой, она является нейтральной (рис. 29.1).

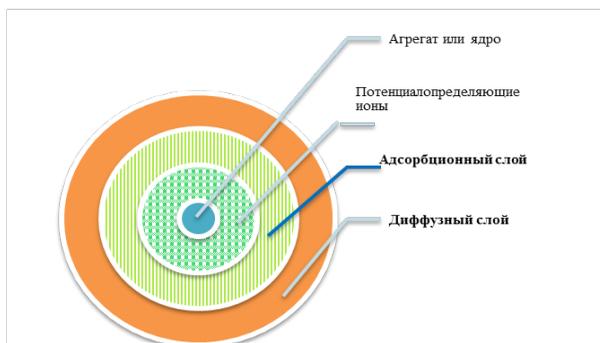
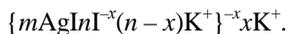
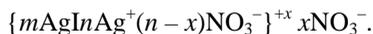


Рис. 29.1 . Мицелла и двойной электрический слой

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:

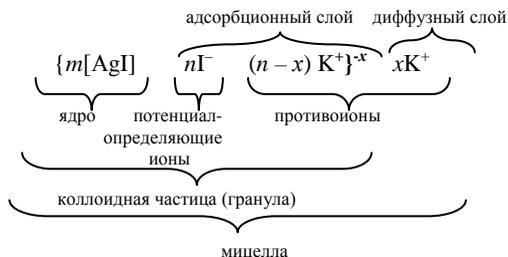


Устойчивая частица в фигурных скобках – гранула, имеющая в данном случае заряд “ $-x$ ”. Ионы йода в данном случае обеспечивают отрицательный заряд гранулы и называются, поэтому потенциалопределяющими: ионы калия называются противоионами. Если взять избыток  $\text{AgNO}_3$ , то формула мицеллы будет другой:

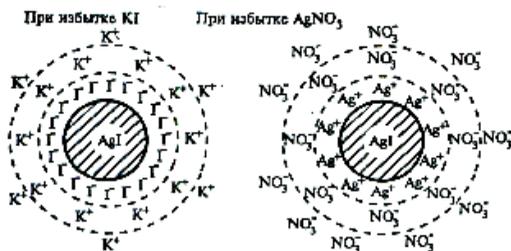
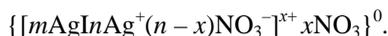


Здесь гранула имеет положительный заряд. Эти заряды гранул препятствуют слипанию коллоидных частиц, что придаёт золям агрегативную устойчивость.

В качестве примера рассмотрим строение мицеллы иодида серебра в избытке KI. Коллоидная частица имеет отрицательный заряд.



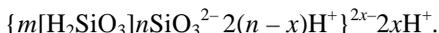
Если приготовить золь, приливая мелкими порциями KI к избытку  $\text{AgNO}_3$ , то образуются коллоидные частицы иного строения. Ядро то же, что в первом случае, –  $m\text{AgI}$ . Одноименными ионами из раствора и поэтому потенциалопределяющими будут являться катионы  $\text{Ag}^+$  (они в избытке). Соответственно, противоионами из среды –  $\text{NO}_3^-$ . Заряд коллоидной частицы  $x^+$ . Мицелла имеет вид:



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 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 количе-

ство ( $n$ ) 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:



## Лекция 30. СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

30.1. Молекулярно-кинетические свойства.

30.2. Оптические свойства.

30.3. Электрические свойства.

### 30.1. 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 1 с 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 определен-

ные 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* – оседа-

ние). 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.

### 30.2. 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 видимо 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 называется 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. 30.1).

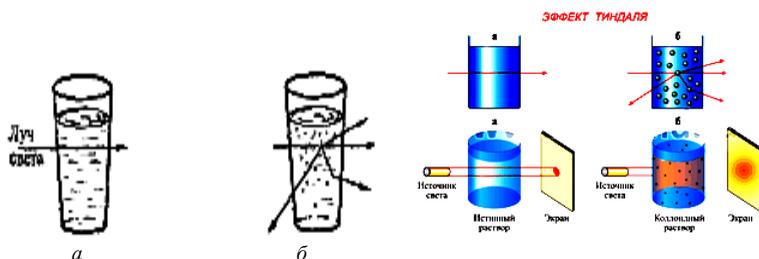


Рис. 30.1. Эффект светорассеяния при прохождении луча света через коллоидный раствор: а – истинный раствор (наблюдатель не видит света); б – коллоидный раствор (наблюдатель видит свет)

- **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 зольей в данном случае зависит от степени дисперсности частиц. Так, грубодисперсные золи золота имеют синюю окраску, большей степени дисперсности – фиолетовую, а высокодисперсные – ярко-красную.

### 30.3. 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 ( $\zeta$ -потенциал)** возникает между гранулой и диффузным слоем, т. е. между неподвижной и подвижной частями коллоидной частицы. Чем больше толщина диффузного слоя, тем больше  $\zeta$ -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.

#### *Электрокинетические явления*

- 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 гидрозолы 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 гидрозоли 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 перезаряжаться, 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.

## **Лекция 31. УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ**

31.1. Виды устойчивости.

31.2. Коагуляция коллоидных систем.

31.3. Коагуляция под действием электролитов.

### **31.1. Виды устойчивости**

Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств: дисперсности, равномерного распределения частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды и характера взаимодействия между частицами.

Н. П. Песков (1920) ввел понятие о двух видах устойчивости дисперсных систем седиментационной (кинетической) и агрегативной. Представления о седиментационной и агрегативной устойчивости согласно работам Б. В. Дерягина в настоящее время дополняют понятием о фазовой (конденсационной) устойчивости. Здесь имеются в виду структура и прочность агрегатов, образующихся при коагуляции дисперсной системы.

Проблемы устойчивости лежат в основе важнейшей задачи коллоидной химии – сохранения состояния дисперсной системы во времени.

*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.

### 31.2. Коагуляция коллоидных систем

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 коллоид-

ного 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).

Термодинамическая неустойчивость лиофобных коллоидных систем является причиной старения зольей – самопроизвольной коагуляции (автокоагуляции) зольей. Автокоагуляция зольей происходит значительно медленнее, чем коагуляция электролитами; так, золи золота могут сохраняться без видимых изменений десятилетиями. Одной из основных причин старения зольей является медленно совершающийся процесс перекристаллизации вещества ядра. К факторам устойчивости относят электростатический, адсорбционно-сольватный, структурно-механический, энтропийный, причём каждому фактору устойчивости соответствует специфический метод его нейтрализации.

### 31.3. 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 колло-

идные 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 AgI с отрицательно заряженными гранулами (потенциалопределяющие ионы-анионы I<sup>-</sup>) 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>.

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  $Mg^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ , обладающие более высоким коагулирующим действием, чем ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$ . 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. 31.1).

Таблица 31.1. Пороги коагуляции зелей

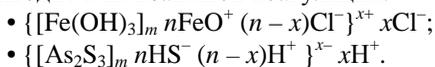
Отрицательно заряженный золь AgI			Положительно заряженный золь Fe(OH) <sub>3</sub>		
Электролит	Коагулирующий ион	Порог коагуляции, ммоль/л	Электролит	Коагулирующий ион	Порог коагуляции, ммоль/л
NaNO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	140	NaCl	Cl <sup>-</sup>	9,25
KNO <sub>3</sub>	K <sup>+</sup>	136	KBr	Br <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

Как видно из табл. 31.1, 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.

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 зелей. 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)<sub>3</sub> ионов Al<sup>3+</sup>:  $Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \leftrightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4$ .

Вследствие взаимной коагуляции зелей частицы взвеси оседают на дно совместно с осадком Al(OH)<sub>3</sub>.

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.

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.

Защитное число – это число мг сухого ВМС, защищающего  $10 \text{ см}^3$  золя от коагуляции при добавлении к нему  $1 \text{ см}^3$  10%-ного раствора NaCl.

Пептизация – процесс перехода свежеполученных в результате коагуляции рыхлых осадков в золи. 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.

В некоторых случаях прибавление малых количеств ВМС к гидрофобному золю приводит не к повышению устойчивости, а к прямо противоположному результату – устойчивость зольей резко падает. Другое название этого явления – сенсбилизация (очувствление) – означает, что золь в рассматриваемом случае становится более чувствительным к коагулирующему действию различных факторов.

Коагуляция играет важную роль во многих технологических, биологических, атмосферных и геологических процессах. Так, при нагревании биополимеров (белков, нуклеиновых кислот) и при некоторых других воздействиях на них, например, изменении рН, наблюдается их коагуляция. Явления коагуляции во многих биологических дисперсных системах (например, крови, лимфе) важны в связи с вопросами их агрегативной устойчивости. Очистка природных и сточных вод от высокодисперсных механических примесей, борьба с загрязнением воздушного пространства аэрозолями, получение сливочного масла и других пищевых продуктов – характерные примеры использования коагуляции.

## Лекция 32. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- 32.1. Высокомолекулярные соединения.
- 32.2. Набухание высокомолекулярных соединений.
- 32.3. Особенности растворов белков.
- 32.4. Высаливание и денатурация.
- 32.5. Пептизация и коллоидная защита.

### 32.1. Высокомолекулярные соединения

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  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ ; полипропилен  $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n-$ ; каучук  $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$ ; полиамид-6 (капрон)  $-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-\text{NH}-)_n-$  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 фенолформаль-

дегидные 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 (полиэтилен, полипропилен). Если образование кристаллической упаковки по каким-либо причинам невозможно, образуется аморфный полимер (каучук, полистирол). Кристаллические полимеры представляют собой поликристаллические тела, в которых 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  $\varepsilon = \Delta l/l$  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 обратной 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. В зависимости от сродства 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.

### 32.2. Набухание высокомолекулярных соединений

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, следует разрывать уже не межмолекулярные, а ковалентные связи. На такой процесс необходимо 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 набу-

хает 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 зелей растворы 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 состоит 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.

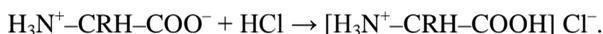
Синерезис – самопроизвольное уменьшение размеров геля с одновременным выделением дисперсионной среды из геля или студня вследствие упрочнения структуры, обусловленного увеличением числа частиц и прочности контактов между частицами, а в некоторых случаях – появлением кристаллизационных мостиков, соединяющих частицы.

### 32.3. Особенности растворов белков

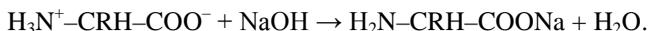
Подобно растворам низкомолекулярных веществ, растворы высокомолекулярных соединений можно разделить на электролиты и неэлектролиты. К неэлектролитам относятся, например, каучуки, нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза и др. К высокомолекулярным электролитам относятся вещества, содержащие карбоксильную группу  $-\text{COOH}$ , сульфо-группу  $-\text{SO}_3\text{H}$ , аминогруппу  $-\text{NH}_2$ .

Важнейшие высокомолекулярные электролиты – водные растворы белков. Белковые молекулы, будучи продуктами поликонденсации аминокислот, содержат основные группы  $-\text{NH}_2$  и кислотные  $-\text{COOH}$ . Такие электролиты являются амфотерными, т. е. они способны диссоциировать и по основному, и по кислотному типу (отщепляя соответственно ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ ).

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 аминогруппу:  $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CRH}-\text{COO}^-$ . 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 рас-

твор, можно создать такие условия, при которых заряд белковых молекул будет равен нулю. Такое состояние, когда молекулы белка в растворах электронейтральны, называется изоэлектрическим. Значение рН, при котором система находится в изоэлектрическом состоянии, называется изоэлектрической точкой (ИЭТ). Для каждого белка характерно свое значение рН, при котором он находится в изоэлектрическом состоянии (табл. 32.1).

Таблица 32.1. **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

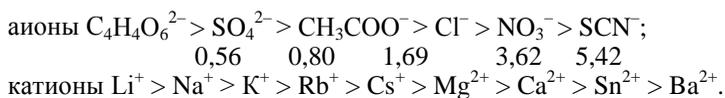
Изоэлектрическая точка большинства белков лежит при  $\text{pH} < 7$ , что определяется их аминокислотным составом. У белков с преобладанием моноаминодикарбоновых кислот изоэлектрическая точка лежит в области  $\text{pH} < 7$ . Так, ИЭТ казеина, в котором преобладает глутаминовая кислота, находится при  $\text{pH} = 4,6$ , у белков с преобладающим содержанием диаминомонокрбоновых кислот изоэлектрическая точка лежит в области  $\text{pH} > 7$ . Например, ИЭТ глиадина пшеницы находится при  $\text{pH} = 9,8$ . 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 рН, близком к изоэлектрической точке, разноименно заряженные группы  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{COO}^-$  притягиваются друг к другу и нить закручивается в спираль. При смещении рН 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.

### 32.4. Высаливание и денатурация

Растворы высокомолекулярных соединений, являясь истинными растворами, в отличие от золей обладают агрегативной устойчивостью. Коагуляция коллоидных растворов происходит при добавлении незначительных количеств электролита и представляет собой необра-

тимый 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, (моль/дм<sup>3</sup>). Наибольшим высаливающим действием обладает виннокислый натрий, а роданид натрия (ион SCN<sup>-</sup>) 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.

Природные белковые тела наделены определенной, строго заданной пространственной конфигурацией и обладают рядом характерных физико-химических и биологических свойств при физиологических значениях температуры и pH среды.

*Денатурация* – это сложный процесс, при котором под влиянием внешних факторов (температуры, механического воздействия, действия кислот, щелочей, ультразвука и др.) происходит изменение вто-

ричной, третичной и четвертичной структур белковой макромолекулы, т. е. нативной (естественной) пространственной структуры. Первичная структура, а следовательно, и химический состав белка не меняются. Денатурацию белков чаще всего вызывает нагревание. Процесс этот в глобулярных и фибриллярных белках происходит по-разному.

### *Механизм денатурации*

В глобулярных белках при нагревании усиливается тепловое движение полипептидных цепей внутри глобулы водородные связи, которые удерживали их в определенном положении, разрываются и полипептидная цепь разворачивается, а затем сворачивается по-новому. При этом полярные (заряженные) гидрофильные группы, расположенные на поверхности глобулы и обеспечивающие ее заряд и устойчивость, перемещаются внутрь глобулы, а на поверхность ее выходят реакционноспособные гидрофобные группы (дисульфидные, сульфгидрильные и др.), не способные удерживать воду.

Денатурация сопровождается изменениями важнейших свойств белка:

- потерей индивидуальных свойств (например, изменение цвета мяса при его нагревании вследствие денатурации миоглобина);
- потерей биологической активности (например, в картофеле, грибах, яблоках и ряде других растительных продуктов содержатся ферменты, вызывающие их потемнение, при денатурации белки-ферменты теряют активность);
- повышением атакуемости пищеварительными ферментами (как правило, подвергнутые тепловой обработке продукты, содержащие белки, перевариваются полнее и легче);
- потерей способности к гидратации (растворению, набуханию);
- потерей устойчивости белковых глобул, которая сопровождается их агрегированием (свертыванием, или коагуляцией, белка).

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 развертывание 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 развертыванием 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 незначительное количество воды.

Различают 2 типа денатурации:

1. *Обратимая денатурация* – ренатурация или ренактивация – это процесс, при котором денатурированный белок, после удаления денатурирующих веществ вновь самоорганизуется в исходную структуру с восстановлением биологической активности.

2. *Необратимая денатурация* – это процесс, при котором биологическая активность не восстанавливается после удаления денатури-

рующих агентов. Итак, денатурацию вызывают физические факторы: температура, давление, механические воздействия, ультразвуковые и ионизирующие излучения; химические факторы: кислоты, щелочи, органические растворители, алкалоиды, соли тяжелых металлов. Взбивание яичного белка, сливок превращает их в пену, состоящую из пузырьков воздуха, окруженных тонкими белковыми пленками, образование которых сопровождается разворачиванием полипептидных цепей в результате разрыва связей при механическом воздействии. Таким образом, при образовании пленок происходит частичная или полная денатурация белка. Такой вид денатурации называется поверхностной денатурацией белка.

### 32.5. Пептизация и коллоидная защита

Растворы ВМС агрегативно устойчивы, как и истинные растворы. Однако при введении больших количеств электролитов наблюдается выделение ВМС из раствора. Это обычно обратимый процесс.

*Пептизация* – это процесс перехода осадка, образовавшегося во время коагуляции, во взвешенное (коллоидное) состояние под влиянием внешних факторов, т. е. пептизация является процессом, как бы обратным коагуляции. Если при коагуляции частицы золя укрупняются и выпадают в осадок, то при пептизации частицы осадка переходят в раствор, образуя золь. Термин пептизация дан из-за чисто внешнего сходства этого процесса с диспергированием белка и переводом его в раствор в результате расщепления на пептоны с помощью пепсина (фермент желудочного сока). Например, скоагулированный золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  можно пептизировать добавкой небольшого количества водного раствора  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{HCl}$ . При этом в системе появляются потенциалопределяющие ионы  $\text{FeO}^+$ , адсорбирующиеся частицами осадка и повышающие их электрический заряд, что приводит к образованию двойного электрического слоя или сольватной оболочки вокруг коллоидных частиц. Частицы осадка приобретают одноименный заряд, начинают отталкиваться друг от друга и переходят в раствор, образуя золь. Под влиянием теплового движения ставшие свободными частицы распределяются равномерно в объеме жидкости.

Пептизация возможна в тех случаях, когда структура частиц коагулята не изменяется, и частицы не срашиваются друг с другом. Пептизация может происходить в результате промывания осадка или под

действием специальных веществ – *пептизаторов*. В природных процессах самым распространенным пептизатором является ион  $\text{Na}^+$ . Пептизация более вероятна в свежесажденных системах и зависит от лиофильности осажденного золя (лиофильный (греч.) – любящий растворение). Чем выше лиофильность, тем более возможна пептизация. С течением времени в коагулированном осадке могут протекать процессы взаимодействия частиц, приводящие к уменьшению дисперсности и поверхностной энергии. В этом случае пептизация не происходит, и коагуляция имеет необратимый характер.

Процесс пептизации совершается самопроизвольно без затраты энергии на увеличение поверхности раздела фаз, и механизм ее в основном сводится к повышению  $\zeta$ -потенциала дисперсных частиц. Легко пептизируются аморфные и рыхлые осадки:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и др. Следовательно, всякое вещество можно диспергировать, но не всякое пептизировать. Поэтому не следует путать химическое диспергирование методом пептизации с процессом пептизации. Пептизация протекает с определенной скоростью. Она, как правило, возрастает с повышением температуры. Для ускорения пептизации большое значение имеет перемешивание, а также встряхивание системы, так как при перемешивании происходит более быстрое проникновение пептизатора внутрь агрегатов, благодаря чему ускоряется отрыв частиц друг от друга и переход их в раствор.

Количество пептизированного вещества зависит от количества взятого осадка и от количества примененного пептизатора. При постоянном количестве пептизатора с возрастанием количества взятого для пептизации осадка, количество осадка, перешедшего в раствор, сначала увеличивается, а затем постепенно уменьшается. Эта закономерность, установленная В. Оствальдом и А. Буцагом, получила название *правила осадка*. Процесс полного растворения коагулята с образованием истинного раствора называется *диссолюцией*. При диссолюционной пептизации граница дробления частиц выходит из области коллоидов и достигает молекулярной и ионной степени дисперсности.

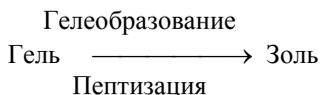
Процесс коллоидного растворения резко отличается от процесса обычного растворения, в котором после достижения насыщения количество растворенного вещества перестает зависеть от количества вещества, взятого для растворения. Кроме того, истинное растворение протекает без третьего компонента, а коллоидное растворение протекает с участием пептизатора.

Пептизация широко применяется для получения коллоидных растворов, для увеличения прочности искусственно получаемых коллоидных систем, играет большую роль в процессах почвообразования. Моющее действие мыла также тесно связано с пептизацией. Коллоидный ион мыла (пептизатор) хорошо адсорбируется частичками грязи, сообщает им заряд и вызывает их пептизацию, т. е. способствует отрыву частичек грязи от поверхности и переходу их в состояние золя. Грязь в виде золя легко удаляется с моющей поверхности.

Различают свободно-дисперсные и связанодисперсные системы. Свободнодисперсными называются коллоидные системы, в которых частицы находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга и практически не взаимодействуют между собой. Эти системы по свойствам очень похожи на обычные жидкости, их вязкость почти не отличается от вязкости дисперсионной среды.

Связанодисперсными называются коллоидные системы, в которых частицы связаны друг с другом межмолекулярными силами и поэтому не способны к взаимному перемещению. В таких системах частицы дисперсной фазы образуют пространственную сетку или структуру, которая может быть двух типов: коагуляционная и конденсационно-кристаллизационная.

При переходе коллоидного раствора из свободнодисперсного в связанодисперсное состояние происходит гелеобразование, и образующаяся коллоидная система называется гелем. Гель также может быть переведен в золь при прибавлении к нему пептизатора:



С течением времени взаимодействие между частицами геля усиливается. Это приводит к уплотнению структуры, гель уменьшается в объеме, и выделяется дисперсионная среда. Это явление называется синергизмом.

*Коллоидная защита* – снижение способности коллоидов коагулироваться в результате введения в них некоторых высокомолекулярных веществ. Устойчивость коллоидного раствора по отношению к электролитам можно увеличить, добавляя небольшое количество раствора высокомолекулярного вещества, например, лиофильного золя – желатин, к лиофобному, например,  $As_2S_3$  (рис. 32.1).



Рис. 32.1. Схема защитного действия желатина

Объясняется коллоидная защита адсорбцией защитных веществ на поверхности коллоидных частиц. Коллоидные ПАВ и ВМС ориентируются на поверхности коллоидных частиц: гидрофобными участками к частицам дисперсной фазы, а гидрофильными наружу, к воде. Система при этом лиофилизирована, мицеллы приобретают дополнительный фактор агрегативной устойчивости за счет гидратных оболочек защищающих веществ

Механизм защитного действия можно объяснить тем, что вокруг коллоидных частиц образуются адсорбционные оболочки из высокомолекулярного вещества. Макромолекулы полимера, адсорбируясь на поверхности мицеллы, образуют прочную оболочку, препятствующую слипанию коллоидных частиц, и придают им свои свойства. Обычно для коллоидной защиты необходимо такое количество лиофильного коллоида, которое достаточно для покрытия поверхности лиофобных частиц, дальнейшее добавление его не влияет на устойчивость системы. Различные лиофильные коллоиды в зависимости от их индивидуальных свойств оказывают разное защитное действие. Сила защитного действия может зависеть от величины частицы гидрофильного и гидрофобного зольей и ее заряда, от их количественного соотношения в единице объема раствора, от взаимного расположения частиц, степени дисперсности коллоида, присутствия примесей, pH среды и т. д. Если частицы лиофильного и лиофобного коллоидов заряжены одноименно, то наблюдается наибольшая защитная способность. Например, желатин заряжен положительно в кислой среде при  $\text{pH} = 4,7$  и отрицательно в щелочной. Поэтому при адсорбции его на поверхности отрицательно заряженной частицы  $\text{As}_2\text{S}_3$ , общий заряд дисперсной фазы в коллоидном растворе в первом случае будет понижаться, а во втором случае – повышаться. В последнем случае стабильность золя возрастает

ет и при этом требуется меньшее количество защитного коллоида желатина, чем в первом. Это защитное действие относится к специфическим свойствам различных белков и может служить даже для их отожествления. В результате коллоидной защиты сравнительно неустойчивые коллоидные растворы, например, золи металлов, становятся нечувствительными к электролитам, нагреванию, замораживанию и высушиванию.

Использование коллоидной защиты имеет практическое значение при изготовлении ряда препаратов для медицинских целей. Применяемые в терапии стойкие коллоидные растворы серебра содержат защитные коллоиды. Коллоидная защита важна для ряда физиологических процессов в организме человека и животных. Способность крови удерживать в растворенном состоянии большое количество кислорода и  $\text{CO}_2$  объясняется защитным действием белков. Белки обволакивают микропузырьки этих газов и предохраняют их от слияния. Белки крови также являются защитой для жира, холестерина и ряда других гидрофобных веществ. Понижение защитной роли белков и других стабилизирующих веществ в крови приводит к образованию мочевых и желчных камней в почках, печени, протоках пищеварительных желез и т. п.

Способность защищать золи от коагуляции количественно выражают защитным числом. Это число мг сухого ВМС, которое защищает  $10 \text{ см}^3$  данного золя от коагуляции его  $1 \text{ см}^3$  10%-ного раствора  $\text{NaCl}$ . В зависимости от природы золя защитное число называют «золотым», если оно относится к золю золота, «серебряным» – для золя серебра, «железным» для оксида железа и т. д. Чем больше защитное число, тем слабее защитное действие данного ВМС.

Для характеристики различных защитных коллоидов Р. Зигмонди предложил использовать меру защитного действия. В качестве меры им предложено так называемое **золотое число**, так как коллоидное золото очень чувствительно к добавкам электролитов и в высокодисперсном состоянии имеет красный цвет. Прибавление электролита вызывает осаждение щелочного золя золота, и первоначально красный золь приобретает синий (фиолетовый) цвет. Это происходит в результате укрупнения мелких частиц, которые рассеивают свет с большой длиной волны. Однако, если предварительно добавить немного желатина, то такое же количество электролита не вызовет осаждения.

*Золотым числом* называется то количество защитного коллоида в миллиграммах, которое достаточно, чтобы воспрепятствовать действию  $1 \text{ см}^3$  10%-ного раствора  $\text{NaCl}$ , добавленного к  $100 \text{ см}^3$  ярко

красного золя золота. Разные защитные коллоиды обладают различным защитным действием и характеризуются различным золотым числом: агар-агар – 0,001–0,075 мг, желатин – 0,005, казеин – 0,01, гемоглобин – 0,05, яичный альбумин – 0,06, сывороточный альбумин – 0,15, декстрины – 20, картофельный крахмал – 20–25 мг. Чем меньше золотое число, тем больше защитное действие коллоида. Крахмал характеризуется наименьшим, а агар-агар – наибольшим защитным действием.

Белки плазмы имеют различные золотые числа. Наименьшее золотое число у альбумина, наибольшее – у зуглобулина. Для измерения защитного действия иногда пользуются *рубиновым числом*, когда вместо коллоидного золота, которое трудно приготавливать, употребляется коллоидный раствор красителя конгорубина. С уменьшением степени дисперсности под влиянием электролитов он также изменяет свой красный цвет на синий.

Измерение золотого числа спинномозговой жидкости или белка плазмы используется для диагностических целей при некоторых заболеваниях. Золотое число повышается, например, у больных сифилисом. Токсины бактерий нейтрализуются с помощью окислительных процессов. Токсическое действие подавляется кислородом воздуха и некоторыми оксидазами, а катализаторы ускоряют окислительные процессы. В качестве катализаторов могут выступать золи серебра, золота и меди. Некоторую роль может играть коагулирующее действие зольей этих металлов на клеточные коллоиды. Для стабилизации инъецируемых зольей металлов обычно применяют защитный коллоид, но при этом полезные свойства зольей металлов снижаются, и защищенные коллоиды реагируют совсем иначе, чем незащищенные. Они трудно адсорбируются. Поэтому лучше использовать нестабилизированные золи металлов, для чего надо готовить непосредственно перед внутривенным введением. Защитное действие представляет интерес для фармацевтической промышленности при получении устойчивых концентрированных зольей серебра (колларгол), ртути, золота и их радиоактивных изотопов.

Основными условиями защитного действия являются:

- хорошая растворимость ВМС в дисперсионной среде коллоидного раствора;
- хорошая адсорбируемость молекул ВМС на коллоидных частицах;

- достаточно большая концентрация ВМС, которая обеспечивает образование мономолекулярного адсорбционного слоя из макромолекул ВМС, полностью покрывающего всю поверхность мицелл золя.

Наибольшее защитное действие отмечается при одноименных зарядах ВМС и коллоидной частицы.

Дисперсно-коллоидные системы имеют огромное значение в пищевой промышленности. Большинство пищевых продуктов, а также сырье для его производства, являются сложными дисперсными системами (хлеб, мука, шоколад, сыры, творог, сухое молоко, соки, шампанское, пиво, конфеты и т. п.).

Ввиду короткого срока хранения некоторых видов продуктов принимают особый вид продукции, полученной искусственно – пищевые добавки. Эти продукты могут способствовать усилению вкуса и цвета, сохранению цвета, продлению срока годности и др. Пищевые добавки способствуют протеканию таких процессов как загущение, коагуляция, образуют суспензии, эмульсии и др.

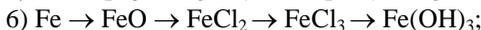
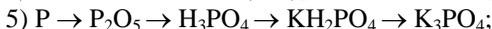
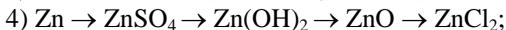
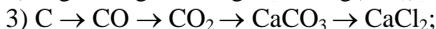
Известны также добавки на основе натуральных эфирных масел (мята, лимон, эвкалипт и др.). Такие добавки значительно снижают вероятность сильной аллергии или отравления в случае превышения концентрации, но могут значительно влиять на свойства готовой продукции, в том числе на вкус и консистенцию. Искусственные виды добавок в определенной концентрации необходимы для реализации продукции и не несут никакого вреда для потребителей. Но при нарушении технологии производства молочных продуктов и применении добавок в большой концентрации, при употреблении могут возникнуть проблемы со здоровьем (слабое воздействие – аллергия, сильное воздействие – тяжелое отравление).

Поэтому так важно осуществлять на производстве своевременный контроль показателей в получаемой продукции.

Основной составной частью почвы, влияющей на ее плодородие, являются почвенные коллоиды: минеральные, органические и органоминеральные. Для борьбы с вредителями культурных растений широко используются суспензии и эмульсии различных веществ и аэрозоли – коллоидные системы с газообразной дисперсной средой.

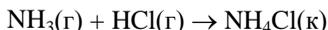
## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Составить уравнения реакций, соответствующих схемам превращений. Дать названия исходных и конечных продуктов:



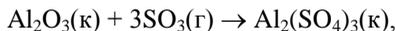
2. Показать строение электронной оболочки атомов и их возможные валентные состояния: алюминия, серы, кислорода, брома, железа, фосфора, цинка, фтора, кальция, кремния, углерода, калия, селена.

3. Вычислить  $\Delta H^\circ$  хлорида аммония, если для реакции



$\Delta H^\circ$  реакции =  $-176,93$  кДж/моль;  $\Delta H^\circ(\text{NH}_3) = -46,19$  кДж/моль;  $\Delta H^\circ(\text{HCl}) = -92,3$  кДж/моль.

4. Вычислить тепловой эффект реакции:



если  $\Delta H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1675$  кДж/моль;  $\Delta H^\circ(\text{SO}_3) = -395$  кДж/моль;  $\Delta H^\circ(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = -3434$  кДж/моль.

5. Вычислить  $\Delta G^\circ$  системы  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ , если  $\Delta G^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) = 68,12$  кДж/моль;  $\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -237,5$  кДж/моль;  $\Delta G^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -174,77$  кДж/моль.

6. Рассчитать  $\Delta G^\circ$  реакции  $\text{N}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к})$  и сделать вывод о возможности ее протекания, если  $\Delta G^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_3) = -115,94$  кДж/моль;  $\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -237,5$  кДж/моль.

7. Запишите 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 давление повысить в 4 раза?

8. Запишите кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции  $2(\text{CO}) + (\text{O}_2) \rightarrow 2(\text{CO}_2)$ . Как изменится скорость реакции, если концентрацию CO уменьшить в 4 раза?

9. Запишите 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 концентрацию кислоты увеличить в 3 раза?

10. Для реакции  $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$  определите изменение скорости реакции, если увеличить объем реакционной смеси в 3 раза.

11. Как изменится скорость реакции, если температуру увеличить на  $50^\circ\text{C}$  ( $\gamma = 2$ ).

12. Как изменится скорость реакции, если температуру понизить на  $40^\circ\text{C}$ , ( $\gamma = 2,5$ )?

13. Как изменится скорость реакции, если повысить температуру на  $30^\circ\text{C}$ , ( $\gamma = 2$ )?

14. Как изменится скорость реакции, если температуру понизить с 80 до  $50^\circ\text{C}$  ( $\gamma = 3$ )?

15. Для некоторой реакции  $\gamma = 3$ . На сколько градусов надо повысить температуру, чтобы увеличить скорость реакции в 27 раз?

16. Запишите выражение константы равновесия для реакции  $(\text{CO}) + (\text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow (\text{CO}_2) + (\text{H}_2)$ ,  $\Delta\text{H} < 0$  и определите смещение равновесия при понижении давления.

17. Запишите выражение константы равновесия для реакции  $(\text{N}_2) + 3(\text{H}_2) \leftrightarrow 2(\text{NH}_3)$ ,  $\Delta\text{H} < 0$  и определите смещение равновесия при повышении давления.

18. Запишите выражение константы равновесия для реакции  $2(\text{SO}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{SO}_3)$ ,  $\Delta\text{H} < 0$  и определите смещение равновесия при повышении температуры.

19. Запишите выражение константы равновесия для реакции  $2(\text{H}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\Delta\text{H} < 0$  и определите смещение равновесия при увеличении концентрации кислорода.

20. Запишите выражение константы равновесия для реакции  $[\text{C}] + (\text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow (\text{CO}) + (\text{H}_2)$ ,  $\Delta\text{H} > 0$  и определите смещение равновесия при понижении давления.

21. 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 % NO.

22. В системе  $(\text{CO}) + (\text{Cl}_2) \leftrightarrow (\text{COCl}_2)$  равновесные концентрации реагирующих веществ составляют (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 CO.

23. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы  $2(\text{NO}) + (\text{O}_2) \rightleftharpoons 2(\text{NO}_2)$  установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л):  $[\text{NO}]_p = 0,05$ ;  $[\text{O}_2]_p = 0,02$ ;  $[\text{NO}_2]_p = 0,04$ . Вычислите константу равновесия и исходную концентрацию  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ .

24. Исходные концентрации  $[\text{NO}]_{\text{исх}}$  и  $[\text{Cl}_2]_{\text{исх}}$  в системе  $2(\text{NO}) + (\text{Cl}_2) \rightleftharpoons 2(\text{NOCl})$  составляют соответственно 0,8 и 0,5 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 40 %  $\text{NO}$ .

25. Вычислите константу равновесия для гомогенной системы  $(\text{CO}) + (\text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons (\text{CO}_2) + (\text{H}_2)$ , если равновесные концентрации реагирующих веществ составляют (моль/л):  $[\text{CO}]_p = 0,04$ ;  $[\text{H}_2\text{O}]_p = 0,06$ ;  $[\text{CO}_2]_p = 0,08$ ;  $[\text{H}_2]_p = 0,08$ . Чему равны исходные концентрации воды и  $\text{CO}$ ?

26. Рассчитайте все типы концентраций:

для 12%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с плотностью 1,125 г/см<sup>3</sup>;

40%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с плотностью 1,303 г/см<sup>3</sup>;

50%-ного раствора  $\text{KOH}$  с плотностью 1,538 г/см<sup>3</sup>;

72%-ного раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с плотностью 1,540 г/см<sup>3</sup>;

30%-ного раствора  $\text{HNO}_3$  с плотностью 1,180 г/см<sup>3</sup>;

63%-ного раствора  $\text{HClO}_4$  с плотностью 1,580 г/см<sup>3</sup>;

40%-ного раствора  $\text{NaOH}$  с плотностью 1,430 г/см<sup>3</sup>;

43%-ного раствора  $\text{KOH}$  с плотностью 1,430 г/см<sup>3</sup>;

30%-ного раствора  $\text{HCl}$  с плотностью 1,149 г/см<sup>3</sup>.

27. Раствор, содержащий 7,252 г глюкозы в 200 г воды, замерзает при температуре  $-0,374$  °С. Определить молярную массу глюкозы и осмотическое давление ее раствора при температуре 20 °С.

28. При какой примерно температуре будет замерзать 48%-ный водный раствор этилового спирта?

29. Определить молярную массу спирта, если его водный раствор, содержащий 0,874 г спирта в 100 г воды, замерзает при температуре  $-0,354$  °С.

30. Для приготовления антифриза на 10 дм<sup>3</sup> воды взяли 5 дм<sup>3</sup> этиленгликоля ( $\rho = 1,15$  г/см<sup>3</sup>). Определить температуру замерзания приготовленного антифриза.

31. Осмотическое давление раствора, содержащего в 1 дм<sup>3</sup> 3,1 г анилина при температуре 21 °С, равно  $8,104 \cdot 10^4$  Па. Определить молярную массу анилина.

32. Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего 8 г сахарозы в 125 г  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре 20 °С. Плотность раствора считать равной 1 г/см<sup>3</sup>.

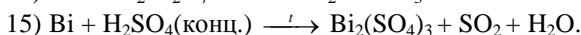
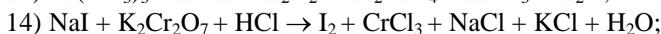
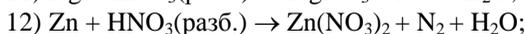
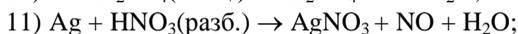
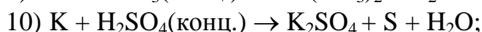
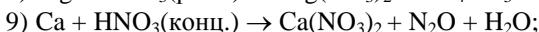
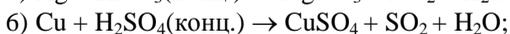
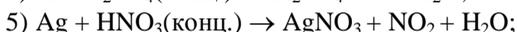
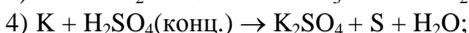
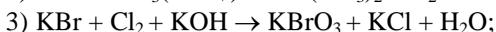
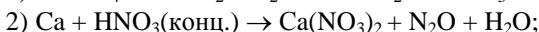
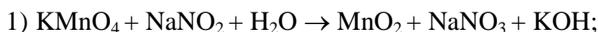
33. Для приготовления антифриза на 30 л воды взяли 9 л глицерина ( $\rho = 1,26$  г/см<sup>3</sup>). Определить температуру замерзания приготовленного антифриза.

34. Изотоничны ли растворы, содержащие каждый в 1 дм<sup>3</sup> 18 г сахарозы, 18 г глюкозы и 18 г карбамида? Ответ обосновать расчетом.

35. Раствор, содержащий 3 г карбамида в 25 см<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$ , замерзает при температуре –3,72 °С. Рассчитать молярную массу карбамида.

36. Составить ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей: хлорида магния, сульфата натрия, карбоната калия, нитрата меди(II), силиката натрия, сульфида калия, хлорида железа(III), фторида натрия, нитрита бария, карбоната натрия, цианида натрия, сульфата железа(III), ацетата натрия, хлорида аммония, сульфида натрия, цианида калия, сульфита натрия, нитрата хрома(III).

37. Методом электронного баланса подберите коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций. Укажите восстановитель и окислитель.

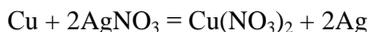


38. Охарактеризовать координационные (комплексные) соединения: название, структура, первичная и вторичная диссоциация, выражение константы нестойкости:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ;  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ;  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ;  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ;  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ;  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ ;  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ;  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;  $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ ;  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ .

39. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь служила бы катодом, а в другом – анодом. Написать уравнения реакций, происходящих при работе этих элементов, и вычислить значения стандартных ЭДС.

40. ЭДС элемента, состоящего из медного и свинцового электродов, погруженных в 1 М растворы солей этих металлов, равна 0,47 В. Изменится ли ЭДС, если взять 0,001 М растворы. Ответ обосновать.

41. В каком направлении пойдет реакция



в гальваническом элементе, стандартная ЭДС которого равна 0,46 В? Вывод сделать на основании расчета  $\Delta G^0$  этой реакции.

42. Составить схему гальванического элемента, при работе которого происходит реакция  $\text{Ni} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$ . Какие процессы протекают на электродах при работе этого элемента?

43. Гальванический элемент Даниэля – Якоби, его устройство, ЭДС. Изменится ли значение ЭДС этого гальванического элемента, если концентрацию сульфата меди и сульфата цинка уменьшить в 10 раз?

44. Составить схемы электролиза водных растворов  $\text{KCl}$ ;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{PbBr}_2$  с платиновыми электродами.

45. Написать уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водных растворов  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  с угольными электродами.

46. Приняв, что в золе серебра каждая частица представляет собой куб с длиной ребра  $l = 4 \cdot 10^{-8}$  м, определить, сколько коллоидных частиц может получиться из  $1 \cdot 10^{-4}$  кг серебра. Вычислить суммарную поверхность полученных частиц и рассчитайте поверхность одного кубика серебра с массой  $1 \cdot 10^{-4}$  кг. Плотность серебра равна  $10,5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

47. Золь ртути состоит из шариков диаметром  $1 \cdot 10^{-8}$  м. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из 1 г ртути? Плотность ртути равна  $13,56 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

48. Вычислить удельную поверхность гидрозоля сульфида мышьяка  $\text{As}_2\text{S}_3$ , средний диаметр частиц которого равен  $1,2 \cdot 10^{-7}$  м, а плотность равна  $3,43 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Ответ дать в м<sup>-1</sup> и в м<sup>2</sup>/кг.

49. Определить величину удельной поверхности суспензии каолина плотностью  $2,5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, состоящей из шарообразных частиц со

средним диаметром  $0,5 \cdot 10^{-6}$  м. Суспензию считайте монодисперсной. Ответ дать в  $\text{м}^{-1}$  и в  $\text{м}^2/\text{кг}$ .

50. Найти удельную поверхность угля, применяемого в современных топках для пылевидного топлива, если известно, что угольная пыль предварительно просеивается через сито с отверстиями  $7,5 \cdot 10^{-5}$  м. Плотность угля  $1,8 \text{ кг/м}^3$ . Систему считать монодисперсной. Ответ дать в  $\text{м}^{-1}$  и в  $\text{м}^2/\text{кг}$ .

51. Написать формулу мицеллы сульфата бария, полученного при смешивании  $2 \text{ дм}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора хлорида бария с таким же объемом  $0,5 \text{ н.}$  раствора серной кислоты. Указать название всех слоев мицеллы.

52. Написать формулу мицеллы хлорида серебра, полученного при смешивании  $0,2 \text{ дм}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора хлорида калия и  $1 \text{ дм}^3$   $0,1 \text{ н.}$  раствора нитрата серебра. Определить направление движения гранулы при электрофорезе. Указать название всех слоев мицеллы.

53. Золь гидроксида железа(III) получен сливанием  $100 \text{ см}^3$   $0,15 \text{ н.}$  раствора гидроксида аммония и  $100 \text{ см}^3$   $0,3 \text{ н.}$  раствора хлорида железа(III). Написать формулу мицеллы полученного золя. Указать название всех слоев мицеллы.

54. Получен золь желатина в буферном растворе с  $\text{pH} = 3$ . Какой заряд будут иметь частицы желатина, если изоэлектрическая точка его находится при  $\text{pH} = 4,7$ ?

55. Казеин, изоэлектрическая точка которого находится при  $\text{pH} = 4,9$ , поместили в раствор, в котором концентрация гидроксидных ионов в 10 раз больше, чем в воде. Как заряжен казеин в растворе?

56. Получен золь глобулина в буферном растворе с  $\text{pH} = 3,0$ . Какой заряд будут иметь частицы глобулина, если его изоэлектрическая точка находится при  $\text{pH} = 6,8$ ?

57. Изоэлектрическая точка казеина равна  $4,6$ . Его поместили в буферный раствор с  $\text{pH} = 6,8$ . Какой заряд будет иметь казеин? Показать это схематически.

58. Золь иодида серебра получен путем сливания равных объемов  $0,008 \text{ М}$  раствора иодида калия и  $0,01 \text{ М}$  раствора нитрата серебра. Какой из электролитов  $\text{MgSO}_4$  или  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  будет иметь больший порог коагуляции для данного золя и почему? Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы.

59. Написать формулу мицеллы золя золота, стабилизированного  $\text{KAuO}_2$ . Какой из электролитов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  или  $\text{AlCl}_3$  будет иметь меньший порог коагуляции для данного золя и почему? Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы.

60. Золь золота получают восстановлением золотой кислоты танином по реакции:  $2\text{HAuO}_2 + \text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46} \rightarrow 2\text{Au}\downarrow + \text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{49} + \text{H}_2\text{O}$ .

Определить знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции растворов электролитов следующие ( $\gamma$ , моль/л):  $\text{KNO}_3 - 3,0$ ;  $\text{BaCl}_2 - 0,05$ ;  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 - 0,004$ .

61. Осуществите превращения:

а) этилацетат  $\rightarrow$  этанол  $\rightarrow$  этаналь  $\rightarrow$  этановая кислота  $\rightarrow$  этаноат натрия  $\rightarrow$  метан;

б)  $\text{C} \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ;

в) пропан  $\rightarrow$  1-хлорпропан  $\rightarrow$  пропанол-1  $\rightarrow$  пропаналь  $\rightarrow$  пропановая кислота  $\rightarrow$  ангидрид пропановой кислоты;

г) этилацетат  $\rightarrow$  этанол  $\rightarrow$  этаналь  $\rightarrow$  этановая кислота  $\rightarrow$  этаноат натрия  $\rightarrow$  метан;

д) уксусная кислота  $\rightarrow$  хлорангидрид уксусной кислоты  $\rightarrow$  этиловый эфир уксусной кислоты  $\rightarrow$  ацетат натрия  $\rightarrow$  метан;

е) этан  $\rightarrow$  хлорэтан  $\rightarrow$  этанол  $\rightarrow$  этаналь  $\rightarrow$  уксусная кислота  $\rightarrow$  ангидрид уксусной кислоты;

ж) формиат натрия  $\rightarrow$  муравьиная кислота  $\rightarrow$  метил формиат  $\rightarrow$  метанол  $\rightarrow$  уксусная кислота  $\rightarrow$  ангидрид уксусной кислоты;

з) щавелевая кислота  $\rightarrow$  муравьиная кислота  $\rightarrow$  формиат натрия  $\rightarrow$  метилформиат  $\rightarrow$  метиловый спирт  $\rightarrow$  водород;

и) этилацетат  $\rightarrow$  этанол  $\rightarrow$  этаналь  $\rightarrow$  этановая кислота  $\rightarrow$  этаноат натрия  $\rightarrow$  метан;

к) уксусная кислота  $\rightarrow$  хлорангидрид уксусной кислоты  $\rightarrow$  этиловый эфир уксусной кислоты  $\rightarrow$  ацетат натрия  $\rightarrow$  метан;

л) толуол  $\rightarrow$  бензойная кислота  $\rightarrow$  этиловый эфир бензойной кислоты  $\rightarrow$  бензоат натрия  $\rightarrow$  бензол;

м) пропановая кислота  $\rightarrow$  хлорангидрид пропановой кислоты  $\rightarrow$  метиловый эфир пропановой кислоты  $\rightarrow$  пропаноат натрия  $\rightarrow$  этан;

н) бутан  $\rightarrow$  уксусная кислота  $\rightarrow$  хлорангидрид уксусной кислоты  $\rightarrow$  этилацетат  $\rightarrow$  ацетат натрия;

о) хлорангидрид уксусной кислоты  $\rightarrow$  этилацетат  $\rightarrow$  ацетат натрия  $\rightarrow$  уксусная кислота  $\rightarrow$  углекислый газ;

п) толуол  $\rightarrow$  бензойная кислота  $\rightarrow$  хлорангидрид бензойной кислоты  $\rightarrow$  этилбензоат;

р) пропен-2-ол-1  $\rightarrow$  пропеналь  $\rightarrow$  пропенная кислота  $\rightarrow$  метиловый эфир пропенной кислоты;

с) бутен-1  $\rightarrow$  бутанол-2  $\rightarrow$  бутанон-2  $\rightarrow$  бутанол-2  $\rightarrow$  бутен-2;

т) ацетилен → щавелевая кислота → муравьиная кислота → угольная кислота;

у) уксусная кислота → ацетат аммония → амид уксусной кислоты → уксусная кислота → ацетат натрия → метан;

ф) ацетилен → бензол → бромбензол → фенол → фенолят-натрия → этилфениловый эфир;

62. Напишите уравнения гидролиза:

а) аланил-глицина;

б) фенилаланил-серина;

в) серил-цистеина;

г) триптофил-серина;

д) глицил-триптофана.

63. 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:

а) фенилаланина, тирозина и глицина;

б) серина, цистина и гистидина;

в) аспарагиновой аминокислоты, тирозина и гистидина;

г) глутаминовой аминокислоты, тирозина и цистеина;

д) лизина, триптофана и цистеина;

е) серина, цистина и цистеина;

ж) цистеина, цистина и аланина;

з) аланина, триптофана и орнитина;

и) аргинина, лизина и пролина;

к) валина, триптофана и метионина.

Написать схемы реакций получения трипептидов из представленных аминокислот и дать им названия.

64. В избытке кислорода сожгли 4,86 г дипептида. Смесь газообразных веществ пропустили через трубку с оксидом фосфора(V), а затем через раствор гидроксида кальция. Из полученной смеси удалили кислород и измерили объем оставшегося газа, который оказался равным 672 см<sup>3</sup> (н. у.). Масса трубки с оксидом фосфора(V) увеличилась на 2,7 г. Масса выпавшего осадка равна 15 г. Определите формулу дипептида, если известно, что одна из аминокислот – глицин.

65. Смесь α-аминокислоты и первичного амина массой 38,2 г (молярное соотношение 3:1) могут прореагировать с 40 г 36,5 % соляной кислоты. Определите качественный и количественный составы исходной смеси, если известно, что оба вещества содержат одинаковое число атомов углерода.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Белясова, Н. А. Биохимия и молекулярная биология: учеб. пособие / Н. А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
2. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: учеб. пособие / Е. В. Барковский [и др.]. – М.: Высш. шк., 1997. – 126 с.
3. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия / А. И. Болдырев. – М.: Высш. шк., 1983. – 408 с.
4. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / З. Е. Гольбрайх. – М.: ООО «Издательство Астрель», 2004. – 383 с.
5. Грандберг, И. И. Органическая химия: учебник / И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2004. – 672 с.
6. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учебник / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
7. Жарский, И. М. Теоретические основы химии. Сборник задач: учеб. пособие / И. М. Жарский. – Минск: Аверсев, 2004. – 397 с.
8. Князев, Д. А. Неорганическая химия: учебник / Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
9. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ / под ред. Р. А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008. – 480 с.
10. Практикум по общей и биорганической химии: учеб. пособие / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
11. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2001. – 784 с.
12. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: учебник для вузов / Б. Д. Степин, А. А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.
13. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие / А. Р. Цыганов [и др.]. – Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
14. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия: учебник для вузов / Р. А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
15. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: учебник для вузов / Н. К. Цитович. – СПб.: Лань, 2004. – 495 с.
16. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 234 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.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>Раздел I. ОБЩАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ</b> .....	5
Лекция 1. ВВЕДЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ .....	5
1.1. Предмет химии.....	5
1.2. Основные классы неорганических соединений. Амфотерность .....	6
1.3. Законы стехиометрии .....	15
1.4. Эквивалент. Закон эквивалентов .....	22
Лекция 2. СТРОЕНИЕ АТОМОВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА.....	27
2.1. Распространенность и происхождение химических элементов. ....	27
2.2. Квантовые числа. ....	29
2.3. Правила заполнения атомных орбиталей и подуровней.....	32
2.4. Периодический закон и свойства элементов.....	33
Лекция 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ.....	37
3.1. Сущность химической связи. ....	37
3.2. Перекрывание атомных орбиталей. ....	39
3.3. Механизмы образования ковалентных связей. ....	41
3.4. Гибридизация атомных орбиталей. ....	44
Лекция 4. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ .....	48
4.1. Основные понятия .....	48
4.2. Закон действующих масс и кинетическое уравнение .....	53
4.3. Кинетическая классификация химических реакций.....	54
4.4. Факторы, влияющие на скорость реакции. ....	54
4.5. Химическое равновесие.....	58
Лекция 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ .....	63
5.1. Основные понятия.....	63
5.2. Классификация окислительно-восстановительных реакций .....	64
5.3. Методы составления окислительно-восстановительных реакций .....	65
5.4. Факторы, влияющие на протекание реакций .....	69
Лекция 6. СВОЙСТВА И СОСТАВ РАСТВОРОВ .....	71
6.1. Основные понятия. Растворимость.....	71
6.2. Термодинамика процесса растворения.....	73
6.3. Количественный состав растворов. Типы концентраций. ....	76
Лекция 7. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ .....	77
7.1. Типы электролитов. Теория электролитической диссоциации. ....	77
7.2. Ионные реакции. ....	81
7.3. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН) .....	83
Лекция 8. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.....	85
8.1. Сущность гидролиза .....	85
8.2. Типы гидролиза .....	86
8.3. Количественные характеристики гидролиза.....	89
Лекция 9. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	90
9.1. Состав и структура комплексного иона .....	90
9.2. Классификация и номенклатура комплексных соединений. ....	94
9.3. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений.....	95
9.4. Образование и разрушение комплексов.....	97
9.5. Строение и геометрия комплексного иона.....	99

Лекция 10. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ .....	101
10.1. Основные понятия .....	101
10.2. Питание растений .....	106
<b>Раздел II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ С ОСНОВАМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА .....</b>	<b>109</b>
Лекция 11. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ .....	109
11.1. Сущность аналитической химии .....	109
11.2. Основные понятия .....	110
11.3. Классификация методов .....	113
Лекция 12. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ .....	114
12.1. Методы качественного анализа .....	114
12.2. Дробный и систематический методы анализа .....	115
12.3. Аналитическая классификация ионов .....	115
Лекция 13. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ .....	119
13.1. Сущность гравиметрического анализа .....	119
13.2. Сущность и основные понятия титриметрического анализа .....	123
13.3. Классификация титриметрических методов анализа .....	126
Лекция 14. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА .....	130
14.1. Значение и сущность физико-химических методов анализа .....	130
14.2. Классификация методов .....	134
14.3. Способы определения концентрации .....	138
14.4. Фотометрический метод анализа .....	141
14.5. Величины показателей основных токсичных элементов .....	147
<b>Раздел III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ .....</b>	<b>154</b>
Лекция 15. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ .....	154
15.1. Предмет органической химии .....	154
15.2. Классификация органических соединений .....	155
15.3. Основные положения теории химического строения А. М. Бутлерова .....	157
15.4. Типы изомерии .....	158
15.5. Классификация органических реакций. Понятие о механизме реакции .....	162
Лекция 16. УГЛЕВОДОРОДЫ .....	170
16.1. Классификация углеводородов .....	170
16.2. Алканы .....	171
16.3. Непредельные углеводороды .....	176
16.4. Арены .....	189
Лекция 17. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ И СПОСОБНОСТИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	195
17.1. Классификация кислородсодержащих органических соединений .....	195
17.2. Спирты и фенолы .....	196
17.3. Альдегиды и кетоны .....	203
Лекция 18. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ .....	205
18.1. Классификация карбоновых кислот .....	205
18.2. Способы получения карбоновых кислот .....	207
18.3. Химические свойства карбоновых кислот .....	208
18.4. Применение карбоновых кислот .....	212
Лекция 19. ЛИПИДЫ .....	212
19.1. Липиды. Классификация .....	212
19.2. Жиры. Состав и строение. Классификация жиров .....	212
19.3. Химические свойства жиров .....	215
19.4. Значение жиров. Олифа, сиккативы, мыла. Детергенты .....	219

Лекция 20. УГЛЕВОДЫ.....	221
20.1. Классификация. Распространение в природе и биологическая роль .....	221
20.2. Моносахариды. Таутомерия.....	222
20.3. Олигосахариды (дисахариды).....	226
20.4. Полисахариды.....	228
Лекция 21. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ: АМИНЫ И АМИНОКИСЛОТЫ.....	231
21.1. Амины.....	231
21.2. Анилин.....	233
21.3. Аминокислоты.....	234
21.4. Белки: функции, структуры и классификация.....	236
21.5. Цветные реакции белков.....	240
Лекция 22. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	242
22.1. Гетероциклические соединения.....	242
22.2. Нуклеиновые кислоты.....	248
<b>Раздел IV. ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.....</b>	<b>250</b>
Лекция 23. АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА .....	250
23.1. Межмолекулярные взаимодействия .....	250
23.2. Фазовые переходы и агрегатные состояния вещества .....	253
23.3. Плазменное агрегатное состояние.....	259
23.4. Гетерогенные системы.....	262
Лекция 24. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ.....	264
24.1. Основные понятия термодинамики.....	264
24.2. Энтальпия. Первый закон термодинамики.....	267
24.3. Энтропия. Второй закон термодинамики.....	270
24.4. Свободная энергия Гиббса. Третий закон термодинамики.....	272
Лекция 25. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ.....	276
25.1. Понятие о коллигативных свойствах.....	276
25.2. Диффузия.....	277
25.3. Осмос. Осмотическое давление.....	278
25.4. Давление насыщенного пара растворителя над раствором.....	283
25.5. Температура замерзания (кристаллизации) и кипения раствора.....	285
Лекция 26. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ .....	288
26.1. Равновесие в растворах слабых электролитов.....	288
26.2. Взаимосвязь константы диссоциации и степени диссоциации.....	290
26.3. Особенности растворов сильных электролитов. Ионная сила раствора.....	291
26.4. Буферные растворы и механизм действия буферных систем.....	295
26.5. Буферная емкость. Биологическое значение буферных систем.....	297
Лекция 27. ЭЛЕКТРОХИМИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	300
27.1. Гальванический элемент.....	300
27.2. Электродный потенциал и уравнение Нернста.....	303
27.3. Классификация электродов.....	307
27.4. Удельная и эквивалентная электропроводность.....	310
27.5. Молярная электрическая проводимость.....	313
Лекция 28. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.....	316
28.1. Сущность поверхностного натяжения.....	316
28.2. Количественная мера адсорбции.....	320
28.3. Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра.....	322
28.4. Обменная адсорбция.....	327

Лекция 29. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ: ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА .....	332
29.1. Признаки объектов коллоидной химии и количественные характеристики дисперсных систем. ....	332
29.2. Классификация дисперсных систем .....	335
29.3. Методы получения дисперсных систем .....	336
29.4. Строение коллоидных частиц (мицелл) .....	338
Лекция 30. СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ.....	343
30.1. Молекулярно-кинетические свойства .....	343
30.2. Оптические свойства .....	345
30.3. Электрические свойства .....	347
Лекция 31. УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ .....	348
31.1. Виды устойчивости .....	348
31.2. Коагуляция коллоидных систем .....	349
31.3. Коагуляция под действием электролитов. ....	350
Лекция 32. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	355
32.1. Высокомолекулярные соединения.....	355
32.2. Набухание высокомолекулярных соединений.....	356
32.3. Особенности растворов белков.....	359
32.4. Высаливание и денатурация.....	360
32.5. Пептизация и коллоидная защита.....	364
<b>КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....</b>	<b>371</b>
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....</b>	<b>379</b>

Учебное издание

**Поддубная** Ольга Владимировна  
**Ковалева** Ирина Владимировна  
**Мохова** Елена Владимировна и др.

ХИМИЯ

КУРС ЛЕКЦИЙ

Учебно-методическое пособие

Редактор *Е. П. Савиц*  
Технический редактор *Н. Л. Якубовская*

Подписано в печать 21.06.2024. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная.  
Ризография. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 22,32. Уч.-изд. л. 20,68.  
Тираж 40 экз. Заказ .

УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».  
Свидетельство о ГРИИРПИ № 1/52 от 09.10.2013.  
Ул. Мичурина, 13, 213407, г. Горки.

Отпечатано в УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».  
Ул. Мичурина, 5, 213407, г. Горки.