

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И КАДРОВ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»

Кафедра химии

ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

*Методические указания
по выполнению модульно-рейтинговых заданий
для студентов, обучающихся по специальностям
1-74 02 01 Агрономия,
1-74 02 02 Селекция и семеноводство*

Горки
БГСХА
2018

УДК 546(072)

ББК 24.1р

X46

*Рекомендовано методической комиссией
агрономического факультета.
Протокол № 5 от 28 января 2018 г.*

Авторы:

кандидаты сельскохозяйственных наук, доценты
О. В. Поддубная, И. В. Ковалёва, Е. В. Мохова, М. Н. Шагитова;
кандидаты химических наук, доценты *Т. В. Булак, К. В. Седнев;*
ассистент *Е. Л. Ионас*

Рецензент:

кандидат сельскохозяйственных наук,
доцент *А. С. Мастеров*

Химия. Органическая химия. Физическая и коллоидная химия: методические указания по выполнению модульно-рейтинговых заданий / О. В. Поддубная [и др.]. – Горки : БГСХА, 2018. – 112 с.

Приведена краткая и доступная информация по изучению разделов «Органическая химия» и «Физическая и коллоидная химия». Представлена подробная методика решения модульно-рейтинговых заданий по основным темам изучаемых разделов дисциплины «Химия», что позволит студентам понять и усвоить материал, который изложен в соответствии с современным уровнем химической науки и требованиями, предъявляемыми к подготовке высококвалифицированных специалистов.

Для студентов, обучающихся по специальностям 1-74 02 01 Агронмия, 1-74 02 02 Селекция и семеноводство.

УДК 546(072)

ББК 24.1р

© УО «Белорусская государственная
сельскохозяйственная академия», 2018

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия имеет исключительно важное научное и практическое значение. Объектом ее исследований в настоящее время являются более 25 млн. соединений синтетического и природного происхождения. Поэтому органическая химия стала крупнейшим и наиболее важным разделом современной химии.

Построение контрольных заданий рассчитано на постепенное усвоение студентами всех тем раздела «Органическая химия». Авторы стремились подобрать задачи, охватывающие все теоретические вопросы курса в соответствии с программой, поэтому указания могут использоваться для организации самостоятельной работы студентов во внеаудиторное время. Основной путь усвоения знаний и приобретения навыков творческого мышления у студентов первого курса – это всесторонняя деятельность с использованием модульно-рейтинговой системы оценки знаний. С учетом данного подхода в методических указаниях представлена подробная методика решения модульных заданий по основным темам изучаемого раздела дисциплины «Химия».

В методических указаниях представлена подробная методика решения модульно-рейтинговых заданий по основным темам органической химии. В разработке предусмотрены практические задания для всех тем курса.

Для того чтобы ориентироваться на полный объем контроля знаний, в конце брошюры студентам предлагаются теоретические вопросы и примерные варианты модульных заданий. Умение решать задачи позволяет студентам понять сущность органического синтеза и генетическую связь между классами органических веществ.

Самостоятельная работа над предложенными заданиями и обсуждение проблемного материала с преподавателем или внутри группы позволяет студенту всесторонне подготовиться к сдаче модулей.

Изучая физическую химию можно предсказать направление, ход и результат химической реакции в зависимости от природы реагирующих веществ и условий протекания процессов как в природе, так и в технике. Физическая химия также закладывает теоретические основы физико-химических методов исследований и анализа, которые широко используются для решения различных вопросов и проблем агропромышленного производства и защиты окружающей среды.

Коллоидная химия является теоретической основой изучения дисперсных систем в живой природе, горных породах, конструкционных материалах, к которым относятся резины и пластмассы. Коллоидная химия служит также обоснованием многих технологических процессов, таких как дробление, смешение, флотация, переработка полимеров.

Являясь химией реальных тел, коллоидная химия завершает изучение дисциплины в сельскохозяйственных вузах. Она объединяет все разделы, так как изучает как органические, так и неорганические объекты, использует различные физико-химические методы.

Цель данной разработки – сформировать у студентов целостное восприятие органической химии, показать ее тесную связь с жизнедеятельностью биологических систем, сделать изучение химии как можно более эффективным и увлекательным. Полученные знания химии также необходимы для успешного последующего изучения специальных дисциплин.

В разработке рассмотрены практические задания семи тем курса.

Для того чтобы ориентироваться на полный объем контроля знаний, в конце брошюры студентам предлагаются вопросы и примеры решения типовых модульных заданий. Следует также обратить внимание на специальную информацию, которую можно применить к сельскохозяйственным и экологическим объектам.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ И ТИПОВЫЕ ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ МОДУЛЕЙ

Модуль «Углеводороды»

Теоретические вопросы

1. Предмет органической химии. Особенности соединений углерода. Классификация органических соединений.
2. Теория химического строения А. М. Бутлерова, ее значение для органической химии и последующее развитие.
3. Структурная изомерия и структурные формулы. Изомерия скелета, изомерия, вызванная изменением положения заместителя, кратных связей и функциональных групп.
4. Таутомерия: цикло-цепная, кето-енольная и лактим-лактаманная. Стереизомерия. Основные понятия стереохимии: конфигурация, хиральность, конформация. Энантиомерия.
5. Конформационная изомерия. Конформация молекул с открытой цепью и циклических систем (циклогексан). Понятие о конформационном анализе и динамической стереохимии.
6. Электронное строение молекул органических соединений. Типы химической связи. Строение электронной оболочки атома углерода. Атомные и молекулярные орбитали. Гибридизация. Атомы углерода в sp^{+3} -, sp^2 -, sp -состояниях.
7. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений и его связь с реакционной способностью. Полярность и поляризуемость связей. Индуктивный и мезомерный эффекты. Понятие о резонансе.
8. Понятие о механизме реакции. Переходное состояние. Энергетическая кривая. Гомолитический и гетеролитический разрыв связей. Понятие о радикале, карбокатионе и карбанионе. Понятие о теории граничных орбиталей. Реакции радикального замещения.
9. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения и присоединения. Электрофильные и нуклеофильные реагенты.
10. Алканы. Гомологический ряд предельных углеводородов, их изомерия и номенклатура. Первичный, вторичный, третичный и четвертичный атомы углерода. Радикалы (алкилы): определение и название. Гибридизация.
11. Природные источники алканов (нефть, природный газ). Способы получения из галогенпроизводных, непредельных углеводородов.

Физические свойства алканов и закономерности их изменений в гомологическом ряду. Химические свойства. Реакции замещения (нитрование, сульфохлорирование) и реакции с разрывом цепи (окисление, крекинг). Понятие о радикально-цепном механизме реакций замещения у алканов.

12. Гомологический ряд этиленовых углеводородов. Номенклатура. Изомерия цепи и положения двойных связей, цис-транс-изомерия. Способы получения из галогенпроизводных, спиртов, алканов. Физические свойства и их изменение в гомологическом ряду. Реакции присоединения водорода, галогенов, галогенводородов, воды и серной кислоты. Правило Марковникова и его объяснение. Реакция окисления по Вагнеру. Озонирование. Применение этих реакций для установления строения алкенов. Полиэтилен. Полипропилен. Применение этиленовых углеводородов и полимеров на их основе в сельском хозяйстве, быту и промышленности. Этилен как фитогормон.

13. Диены и полиены. Бутадиен-1,3(дивинил), изопрен. Промышленный синтез и применение. Сопряженные двойные связи и их особые свойства. Образование молекулярных орбиталей и их делокализация на примере бутадиена-1,3. Полимеризация диенов. Понятие о строении природного каучука. Синтетический каучук. Каротиноиды: ликопин, каротины, витамин А.

14. Алкины. Гомологический ряд ацетиленовых углеводородов, их изомерия и номенклатура. Способы получения ацетиленов. Электронное строение и особые свойства тройной связи.

15. Химические свойства: гидрирование, присоединение галогенов и галогенводородов, гидратация по Кучерову и другие реакции по тройной связи. Реакции водородного атома при тройной связи «углерод-углерод»: замещение на металл, присоединение по карбонильной группе, димеризация ацетилена в винилацетилен.

16. Арены. Ароматичность. Правило Хюккеля. Ароматические углеводороды ряда бензола. Изомерия и номенклатура. Физические свойства. Методы получения. Электрофильное замещение: нитрование, сульфирование, алкилирование (реакция Фриделя – Крафтса).

17. Теория замещения в бензольном ядре. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители, их направляющее влияние. Индуктивный и мезомерный эффекты, согласованная и несогласованная ориентация. Реакции присоединения к бензольному кольцу: гидрирование, присоединение галогена (гексахлоран). Реакции галогенирова-

ния в ядро и боковую цепь. Инсектициды. Реакции окисления гомологов бензола.

18. Понятие о полициклических ароматических соединениях (нафталин, антроцен, фенантрен, бензопирен и др.). Концерогены.

19. Циклоалканы. Классификация циклоалканов, их номенклатура. Изомерия: структурная и стереоизомерия (цис-транс-изомерия, анантиомерия). Понятие о конформации. Конформация циклогексана.

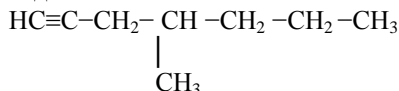
20. Терпены и стероиды. Природные источники изопреноидов. Живица. Канифоль. Скипидар. Понятие об эфирных маслах.

Модуль «Углеводороды»

Типовой вариант

Часть А (4–5)

1. Классификация органических соединений. Примеры.
2. Написать структурную формулу 2,4,5-триметил-3-этил гексена-2.
3. Назвать соединение



4. Закончить уравнение и назвать продукты реакции: $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{(h\nu)}$
5. Написать уравнение нитрования бензола.

Часть В (6–7)

6. Полимеризация диенов. Понятие о строении природного каучука. Синтетический каучук.
7. Написать структурные формулы изомеров алкенов состава C_5H_{10} .
8. Реакции присоединения на примере пропена.

Часть С (8–10)

9. Осуществить превращения и назвать соединения:
 $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$
10. Определите молекулярную формулу вещества, если при сжигании углеводорода массой 1,6 г образовалось 3,6 г воды и 2,24 л угле-

кислого газа (н.у.). Относительная плотность паров этого вещества по кислороду равна 0,5.

Теоретическая часть модуля 2

Блок 1. Спирты. Фенолы. Альдегиды и карбоновые кислоты. Липиды

1. Спирты. Определение и классификация; изомерия и номенклатура. Физические свойства.

2. Способы получения спиртов из галогенпроизводных, этиленовых углеводородов, карбонильных соединений, сложных эфиров.

3. Химические свойства спиртов. Взаимодействие с активными металлами (алкоголята), галогенными соединениями фосфора, спиртами и кислотами. Окисление первичных, вторичных и третичных спиртов. Дегидратация и дегидрирование.

4. Метиловый и этиловый спирты, их получение и значение. Пропиловый, бутиловый, амиловый и высшие (цетиловый, мирициловый) спирты, их значение.

5. Двухатомные спирты (гликоли). Изомерия и номенклатура. Получение из галогенпроизводных и этиленовых углеводородов. Химические свойства. Взаимное влияние двух функциональных групп.

6. Трехатомные спирты (глицерины). Глицерин. Распространение в природе. Способы получения. Глицераты. Глицериды. Продукты окисления глицерина.

7. Понятие о многоатомных спиртах. Эритриты. Пентиты. Гекситы.

8. Алициклические спирты: циклогексанол, инозиты.

9. Непредельные спирты. Виниловый, поливиниловый и аллиловый спирты, их получение, свойства и применение.

10. Строение, номенклатура и изомерия простых эфиров. Способы получения: межмолекулярная дегидратация спиртов, взаимодействие галогенпроизводных с алкоголятами.

11. Физические и химические свойства простых эфиров.

12. Диэтиловый эфир, его применение. Перекись диэтилового эфира, ее взрывоопасность. Диоксан. Понятие об эфирах серной, азотной, азотистой, борной кислот. Диметилсульфат. Фосфорорганические соединения. Эфиры кислородных кислот фосфора, их биологическое значение. Фосфорсодержащие инсектициды.

13. Фенолы. Классификация, изомерия, номенклатура. Строение.

Взаимное влияние радикала и функциональной группы. Отличие фенолов от ароматических спиртов.

14. Природные источники и способы получения фенолов из ароматических углеводов, их галогенпроизводных и аминов.

15. Феноляты. Простые и сложные эфиры. Бромирование, нитрование и окисление фенола. Качественные реакции. Нитрофенолы, их получение, свойства и значение. Пикриновая кислота.

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

17. Трехатомные фенолы: пирогаллол, флороглюцин, оксигидрохинон, витамин Е.

18. Гомологический ряд предельных альдегидов и кетонов, их номенклатура и изомерия. Строение карбонильной группы.

19. Способы получения карбонильных соединений из спиртов, ди-галогенпроизводных.

20. Химические свойства альдегидов и кетонов. Присоединение водорода, спиртов, гидросульфита натрия, синильной кислоты, магнийорганических соединений. Ацетали, кетали.

21. Реакция карбонильных соединений с аммиаком, гидразином, фенилгидразином, семикарбазидом. Реакции с участием α -водородного атома: галогенирование, альдольная и кротоновая конденсация.

22. Окисление альдегидов и кетонов. Сходство и различия альдегидов и кетонов.

23. Муравьиный альдегид (формальдегид), получение и свойства. Применение в технике, сельском хозяйстве и медицине. Уксусный альдегид. Ацетон, получение, свойства и применение.

24. Непредельные альдегиды. Акролеин, его получение и свойства.

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

26. Классификация карбоновых кислот. Гомологический ряд предельных одноосновных кислот, изомерия и номенклатура. Электронное строение карбоксильной группы. Мезомерия аниона.

27. Методы получения кислот окислением альдегидов, спиртов, из галогенпроизводных, нитрилов.

28. Водородная связь в кислотах. Физические свойства кислот, влияние ассоциации.

29. Химические свойства кислот.
30. Функциональные производные карбоновых кислот: соли, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы. Хлорирование кислот.
31. Сложные эфиры. Получение из кислот (этерификация), хлорангидридов и ангидридов. Понятие о механизме реакции этерификации. Физические и химические свойства: гидролиз (омыление), переэтерификация.
32. Муравьиная кислота. Нахождение в природе. Свойства: окисление, дегидратация.
33. Уксусная кислота. Получение. Свойства и реакции.
34. Пальмитиновая и бензойная кислоты. Стеариновая кислота. Пример ароматических кислот, получение. Нахождение в природе.
35. Дикарбоновые кислоты. Общие методы синтеза. Щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая и адипиновая кислоты. Особые свойства метиленовой группы малонowego эфира. Ангидриды дикарбоновых кислот. Фталевая кислота. Терепфталеваая кислота и синтетическое волокно на ее основе (лавсан).
36. Непредельные кислоты. Определение. Акриловая кислота, ее эфиры, нитрил. Метакриловая кислота. Оргстекло. Фумаровая и малеиновая кислоты. Различие свойств цис-транс-изомеров. Олеиновая, линолевая, линоленовая кислоты. Эруковая кислота, ее нахождение в природе.
37. Оксикислоты. Изомерия. Номенклатура. Получение оксикислот из галогенпроизводных кислот, при окислении гликолей, восстановлением кетокислот. Реакции по гидроксильной и карбонильной группам. Дегидратация α -, β -, γ -оксикислот. Лактиды. Лактоны.
38. Представители оксикислот: гликолевая, молочная, яблочная, винные кислоты, лимонная кислота. Нахождение в природе, получение. Сегнетова соль и реактив Фелинга. Фенолкарбоновые кислоты. Салициловая кислота.
39. Альдегидо- и кетокислоты. Одноосновные альдегидо- и кетокислоты: глиоксиловая, пировиноградная, ацетоуксусная и левулиновая. Получение. Химические свойства. Реакции восстановления, превращение в аминокислоты.
40. Ацетоуксусный эфир (таутометрия, подвижность водородных атомов метиленовой группы).
41. Липиды. Жиры. Состав и строение. Классификация жиров. Отличие жидких жиров от твердых.

42. Химические свойства; омыление, гидрогенизация. Прогоркание жиров. Превращение жидких жиров в твердые.

43. Техническая переработка и использование. Значение жиров. Олифа, сиккативы, мыла. Дeterгенты.

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

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

Блок 1. Спирты. Фенолы. Альдегиды и карбоновые кислоты.

Липиды

Типовой вариант

Часть А (4–5)

1. Спирты. Определение и классификация; изомерия и номенклатура. Физические свойства.

2. Напишите структурную формулу 2,3-диметилбутанала.

3. Назвать соединение



4. Качественные реакции на фенолы. Напишите их, вещества назовите.

5. Закончить уравнение: $\text{CH}_3\text{COH} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow$.

Часть В (6–7)

6. Напишите структурные формулы изомерных кетонов, молекулярная формула которых $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, назовите их.

7. Напишите уравнения реакций окисления и дегидрирования бутанола-2. Продукты реакций назовите.

8. Химические свойства карбоновых кислот на примере щавелевой кислоты.

Часть С (8–10)

9. Напишите уравнение щелочного гидролиза триолеина.

10. Осуществите превращения: пропановая кислота \rightarrow хлорангидрид пропановой кислоты \rightarrow метиловый эфир пропановой кислоты \rightarrow пропаноат натрия \rightarrow этан.

Блок 2. Углеводы. Амины. Амиды. Аминокислоты и белки

Теоретические вопросы

1. Распространение в природе и биологическая роль. Роль фотосинтеза растений.
2. Классификация по числу углеводных остатков, числу атомов углерода, характеру карбонильной группы, типу циклической связи атомов.
3. Моносахариды. Классификация по числу углеродных атомов (триозы, тетрозы, пентозы, гексозы, гептозы), по характеру карбонильной группы (альдозы, кетозы).
4. Альдопентозы (рибоза, дезоксирибоза, ксилоза) и альдогексозы (глюкоза, манноза, галактоза), их строение и нахождение в природе.
5. Фруктоза как представитель кетоз. Строение и свойства, отличие от глюкозы.
6. Структурная изомерия (положения карбонильной группы). Стереоизомерия: энантиомерия (оптическая изомерия). *D*- и *L*-ряды. Проекционные формулы Фишера.
7. Таутомерия. Открытые и циклические формы. Мутаротация. Пирозная и фуранозная формы. Альфа-, бета- пиранозы. Аномеры. Формулы Хеуорса и конформационные формулы. Полуацетальный (гликозидный) гидроксил.
8. Физические и химические свойства. Характерные особенности полуацетального гидроксила. Гликозиды. Восстановление, окисление и ацилирование.
9. Оновые и сахарные кислоты. Эпимеризация. Аскорбиновая кислота.
10. Олигосахариды. Восстанавливающие дисахариды: мальтоза, лактоза, целлобиоза. Их образование и строение. Таутомерия.
11. Невосстанавливающие дисахариды (сахароза). Образование и строение. Гидролиз. Инвертный сахар. Распространение в природе дисахаридов и их значение.
12. Полисахариды. Крахмал, гликоген. Строение и свойства. Гидролиз крахмала. Декстрины, распространение в природе и значение.
13. Инулин: строение, гидролиз и значение.
14. Целлюлоза (клетчатка). Нахождение в природе. Строение и химические свойства. Эфиры целлюлозы.
15. Гидролиз целлюлозы и его использование. Понятие о гемицеллюлозах и пектинах.

16. Амины. Изомерия и номенклатура. Строение. Основность. Алкилирование, ацилирование, действие азотистой кислоты. Амины ароматического ряда. Амиды. Получение. Строение, химические свойства.

17. Аминокислоты. Определение. Классификация. Способы получения. Физические и химические свойства.

18. Пептиды и белки. Строение. Образование из аминокислот. Первичная, вторичная и третичная структуры белковых молекул.

19. Гетероциклические соединения. Классификация. Строение. Ароматичность. Основность. Способность к реакциям электрофильного замещения. Пиррол, фуран, тиофен. Их взаимные превращения. Понятие о строении хлорофилла.

20. Нуклеиновые кислоты. Нуклеозиды и нуклеотиды. Общая классификация (ДНК, РНК). Первичная структура. Вторичная структура. Биологическое значение.

Блок 2. Углеводы. Амины. Амиды. Аминокислоты и белки

Типовой вариант

1. Таутомерия моносахаридов на примере глюкозы. Напишите формулы *L*- и *D*-изомеров.

2. Напишите уравнение взаимодействия глюкозы с фенилгидразином и превращение ее в фруктозу.

3. Получение и применение сложных эфиров целлюлозы.

4. Реакция аминов с азотистой кислотой.

5. Проведите ацетилирование аммиака, этиламина и диэтиламина. Назовите образовавшиеся азотсодержащие органические соединения, дайте объяснение их пониженной, по сравнению с исходными продуктами, основности.

6. Амфотерность аминокислот на примере аланина.

7. Сколько различных дипептидов может быть получено при конденсации следующих аминокислот, учитывая, что каждая аминокислота входит в состав дипептида один раз: глицина и аланина.

Модуль «Физическая и коллоидная химия»

Блок 1. Химическая термодинамика и термохимия. Растворы неэлектролитов и их коллигативные свойства

Теоретические вопросы

1. Предмет, задачи и методы физической химии. Значение и основные направления развития физической химии.
2. Фаза. Фазовые переходы. Понятие о мезофазе. Состояние вещества: газообразное, твердое, жидкое, плазма.
3. Газообразное состояние. Законы идеальных газов. Уравнение состояния идеального газа. Парциальное давление. Закон Дальтона.
4. Реальные газы. Уравнение состояния реальных газов. (Уравнение Ван-дер-Ваальса). Конденсация газов и критическое состояние.
5. Твердое состояние. Кристаллические системы. Типы кристаллических решеток.
6. Жидкое состояние. Плотность, молярный объем. Вязкость.
7. Термодинамическая система и внешняя среда. Состояния системы, параметры состояния, экстенсивные и интенсивные свойства. Функции состояния.
8. Термодинамические процессы. Функции процесса. Термодинамическое равновесие. Энергия и ее виды.
9. Понятие: система; гомогенные и гетерогенные системы; открытые, закрытые и изолированные системы. Внутренняя энергия системы, энтальпия.
10. Первый закон термодинамики. Тепловой эффект реакции. Экзо- и эндотермические реакции.
11. Стандартная энтальпия образования и сгорания веществ. Закон Гесса и его следствие.
12. Направленность химических процессов. Энтропия как мера неупорядоченности системы. Второй закон термодинамики.
13. Свободная энергия Гиббса. Экзэргонические и эндэргонические процессы. Сопряженные реакции. Понятие о гомеостазе. Третий закон термодинамики.
14. Понятие о скорости химической реакции (средняя, мгновенная), факторы, от которых она зависит. Молекулярность и порядок реакции.
15. Зависимость скорости реакции от природы и концентрации реагирующих веществ (закон действующих масс).

16. Влияние температуры на скорость реакции. Активированный комплекс. Теория Аррениуса. Энергия активации.

17. Катализ и катализаторы. Гомогенный и гетерогенный катализ, механизм действия катализатора. Ферментативный катализ, его особенности и значение.

18. Состояние химического равновесия для обратимой реакции. Константа равновесия.

19. Равновесие между фазами для чистых веществ. Диаграмма состояния. Уравнение Клапейрона.

20. Раствор как физико-химическая система. Термодинамика процесса растворения. Растворимость веществ. Влияние на растворимость внешних условий. Закон Генри.

21. Разбавленные растворы. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором. I закон Рауля.

22. Температуры замерзания и кипения разбавленных растворов. II закон Рауля. Криоскопия. Эбуллиоскопия.

23. Осмос. Осмотическое давление разбавленных растворов. Закон Вант-Гоффа. Биологические процессы и осмос.

24. Отклонение свойств растворов электролитов от законов Рауля и Вант-Гоффа. Изотонический коэффициент.

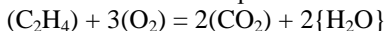
Блок 1. Химическая термодинамика и термохимия. Растворы неэлектролитов и их коллигативные свойства

Типовой вариант

1. Энтальпия. Первое начало термодинамики. Тепловой эффект реакции, термохимические уравнения. Экзо- и эндотермические реакции.

2. Растворы. Истинные растворы. Классификация растворов. Привести примеры.

3. На основании S_{298}° соответствующих веществ вычислить $\Delta S_{\text{реакции}}^{\circ}$ и определить возможность ее протекания.



Значение S_{298}° (Дж/(моль·К)) для $\text{O}_2 = 205,03$; $\text{C}_2\text{H}_4 = 219,4$; $\text{CO}_2 = 213,6$; $\text{H}_2\text{O} = 69,96$.

4. Определить температуру кипения раствора KCl, содержащего в 1 л воды 298 г KCl. Кажущаяся степень диссоциации KCl равна 75 %.

5. В 300 мл H_2O растворено 200 г H_3PO_4 ($\rho = 1,25 \text{ г/см}^3$). Выразить состав образовавшегося раствора в %, рассчитать моляльную и молярную концентрацию эквивалента.

Блок 2. Электролиты. Буферные системы. Коллоидные растворы

Теоретические вопросы

1. Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация. Изотонический коэффициент.

2. Слабые электролиты. Равновесие в растворах слабых электролитов. Константа диссоциации. Закон разведения Оствальда.

3. Сильные электролиты и их состояние в растворах. Кажущаяся степень диссоциации сильных электролитов. Активность, коэффициент активности, ионная сила раствора.

4. Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза, pH растворов гидролизующих солей.

5. Буферные растворы: классификация, механизм их действия, буферная емкость. Буферные системы организма.

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

7. Эквивалентная электрическая проводимость, ее зависимость от разбавления. Закон Кольрауша. Электролитическая подвижность ионов. Определение степени и константы диссоциации слабых электролитов.

8. Классификация дисперсных систем. Методы получения и очистки коллоидных растворов. Строение лиофобных мицелл.

9. Молекулярно-кинетические свойства лиофобных растворов: броуновское движение, диффузия, флуктуация, осмотическое давление, мембранное равновесие, седиментация.

10. Оптические свойства: окраска, опалесценция, явление Фарадея–Тиндалля, нефелометрия, ультрамикроскопия.

11. Электрокинетические свойства: электрофорез, электроосмос, изоэлектрическое состояние (ИЭС) и изоэлектрическая точка (ИЭТ).

12. Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов. Причины коагуляции. Виды и кинетика коагуляции.

13. Электролитическая коагуляция. Порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди, коллоидная защита, флокуляция, пептизация. Взаимная коагуляция и ее значение.

14. Растворы высокомолекулярных соединений, биополимеры.

15. Изоэлектрическая точка, набухание, устойчивость, высаливание, коацервация, осмотическое давление растворов биополимеров.

Блок 2. Электролиты. Буферные системы. Коллоидные растворы

Типовой вариант

1. Растворы электролитов. Ионные реакции.
2. Классификация дисперсных систем.
3. Электролитическая коагуляция. Порог коагуляции. Правило Шульце–Гарди.
4. Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 М раствора равна $1,32 \cdot 10^{-2}$. Найти константу диссоциации кислоты и значение рК.
5. Вычислите рН равных объемов смеси 0,03 н. раствора уксусной кислоты и 0,1 н. раствора ацетата натрия ($K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$).
6. Для получения гидрозоля йодида серебра смешали 20 мл 0,005 н. раствора нитрата серебра с 50 мл 0,1 н. раствора йодида калия. Написать схему строения мицеллы этого золя. Определить заряд гранулы и направление ее движения при электрофорезе.
7. Получен золь гемоглобина в буферном растворе с рН = 3,5. Какой заряд будут иметь частицы гемоглобина, если его изоэлектрическая точка находится при рН = 6,7?

Раздел 1. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тема 1. Теоретические основы органической химии

Органическая химия имеет исключительно важное научное и практическое значение. Объектом ее исследований в настоящее время являются более 20 млн. соединений синтетического и природного происхождения. Поэтому органическая химия стала крупнейшим и наиболее важным разделом современной химии.

Органическая химия, являясь одним из разделов химии, занимается изучением строения, свойств, способов получения и практического использования соединений углерода. Знание основ органической химии, дающей научное обоснование строения и функционирования живых организмов, производства и грамотного применения различных материалов и изделий, является важным элементом в подготовке человека к жизни в современном обществе.

Природные органические вещества и их превращения лежат в основе явлений жизни. Поэтому органическая химия является химическим фундаментом биологической химии и молекулярной биологии – наук, изучающих процессы, происходящие в клетках организмов на молекулярном уровне. Исследования в этой области позволяют глубже понять суть явлений живой природы.

Множество синтетических органических соединений производится промышленностью для использования в самых разных отраслях человеческой деятельности. Это – нефтепродукты, горючее для различных двигателей, полимерные материалы (каучуки, пластмассы, волокна, пленки, лаки, клеи и т. д.), поверхностно-активные вещества, красители, удобрения и средства защиты растений, лекарственные препараты, вкусовые и парфюмерные вещества и т. п. Без знания основ органической химии современный человек не способен экологически грамотно использовать все эти продукты цивилизации. Стремительное развитие методов синтеза и исследований органических соединений открывает широкие возможности для получения веществ и материалов с заданными свойствами.

При изучении курса органической химии у студента складывается представление о химическом, электронном и пространственном строении органических молекул и его влиянии на свойства вещества.

Знакомство с общетеоретическими положениями и с основными методами органической химии позволяет осмысливать весь огромный

фактический материал этой науки. Основное внимание на занятиях уделяется вопросам теоретического характера, задающим уровень и направленность изучения всего теоретического материала, вопросам по выявлению закономерностей в изменении свойств и поведении рядов сходных веществ и обоснованию выявленных закономерностей с привлечением представлений структурной химии.

Классификацию органических реакций проводят на основе общих для всех реакций признаков: строение и состав исходных и конечных продуктов; изменение степеней окисления реагирующих частиц; тепловой эффект реакции; ее обратимость и т. п. Наиболее часто органические реакции классифицируют по следующим признакам:

по конечному результату реакции (на основе сопоставления строения исходных и конечных продуктов);

по минимальному числу частиц, участвующих в элементарной реакции;

по механизму разрыва ковалентных связей в реагирующих молекулах.

Тип многостадийных реакций определяют по самой медленной (лимитирующей) стадии. Различные способы классификации часто сочетаются друг с другом.

В основе этой классификации лежит сопоставление числа, состава и строения исходных и конечных продуктов по уравнению реакции. В соответствии с конечным результатом различают следующие типы органических реакций:

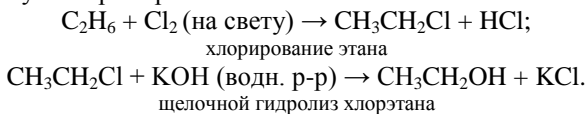
- замещение;
- присоединение;
- отщепление (элиминирование);
- изомеризация (перегруппировка);
- разложение.

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

Реакции замещения

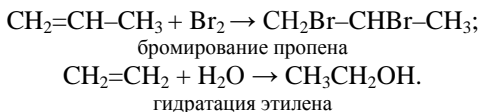
Атом или атомная группировка в молекуле органического соединения замещается на другой атом (или атомную группировку): $AB + C \rightarrow AC + B$. Реакции этого типа можно рассматривать как реакции обмена,

но в органической химии предпочтительней термин «замещение», поскольку в обмене участвует (замещается) лишь меньшая часть органической молекулы. Примеры:



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:



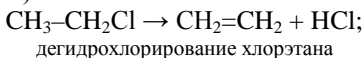
К реакциям присоединения относятся также реакции полимеризации: $nA \rightarrow A_n$.

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

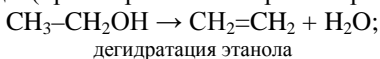
Реакции отщепления

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

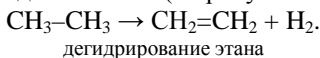
- отщепление хлороводорода (при действии на хлоралкан спиртовым раствором щелочи):



- отщепление воды (при нагревании спирта с серной кислотой):



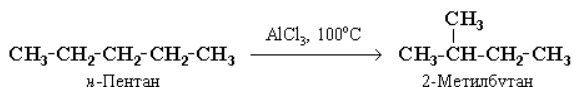
- отщепление водорода от алкана (в присутствии катализатора):



Реакции изомеризации или перегруппировки

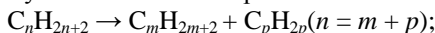
В органическом соединении происходит переход (миграция) отдельных атомов или групп атомов от одного участка молекулы к другому без изменения ее качественного и количественного состава:

A → 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 → B + C + К этому типу реакций относится процесс крекинга – расщепление углеродного скелета крупных молекул при нагревании и в присутствии катализаторов:



например, $\text{C}_{10}\text{H}_{22} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_5\text{H}_{10}$.

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

Реакции окисления и восстановления

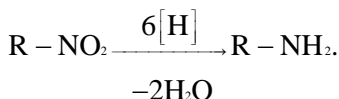
Окислительно-восстановительные реакции – реакции, в ходе которых меняется степень окисления атомов, входящих в молекулу. Для органических реакций этого типа применимы те же законы, что и для неорганических. Отличием является то, что в органической химии окислительно-восстановительные процессы рассматриваются прежде всего по отношению к органическому веществу и связываются с изменением степени окисления углерода, являющегося реакционным центром молекулы. Эти реакции могут проходить по типу реакций присоединения, отщепления, замещения и т. п. Если атом углерода в органической молекуле окисляется (отдает электроны более электроотрицательному атому), то этот процесс относят к реакциям окисления, так как продукт восстановления окислителя (обычно неорганическое вещество) не является конечной целью данной реакции. И наоборот, ре-

акцией 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 CH₄) до +4 (в CO₂). В органических соединениях атомы углерода в одной и той же молекуле могут иметь разные степени окисления: ⁻³CH₃-⁻¹CH₂-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.

Задачи и упражнения сгруппированы по темам – основным классам органических соединений, однако для их решения необходимо знание

свойств не только того класса соединений, которому посвящен раздел, но и всех предыдущих разделов курса. Для решения задач с цепочками превращений и способа синтеза того или иного органического соединения рекомендуется использовать знания, полученные при изучении не только того раздела, в котором они приведены, но и предыдущих разделов, поскольку привлечение знаний из последующих разделов курса может значительно упростить решение.

Определение химической формулы вещества по продуктам его сгорания – это традиционный тип задач по органической химии, родившийся еще в прошлом веке из повседневной экспериментальной практики химика-аналитика.

Пример 1. При сжигании органического вещества массой 7,2 г, плотность паров которого по водороду равна 36, образовалось оксида углерода(IV) и воды массами 22 г и 10,8 г соответственно. Определить формулу исходного вещества.

Решение. Уравнение сгорания органического вещества неизвестного состава: $C_xH_yA_z + O_2 = x CO_2 + y/2 H_2O + zA$.

$$M(CO_2) = 44 \text{ г/моль}; \quad M(H_2O) = 18 \text{ г/моль}.$$

Найдем массы водорода и углерода в веществе:

$$m(H_2) = n(H_2) \cdot M(H_2) = m(H_2O) \cdot M(H_2) / M(H_2O) = 10,8 \cdot 2 / 18 = 1,2 \text{ г};$$

$$m(C) = n(C) \cdot A(C) = m(CO_2) \cdot A(C) / M(CO_2) = 22 \cdot 12 / 44 = 6,0 \text{ г}.$$

Поскольку суммарная масса углерода и водорода равна массе сожженного вещества, то был сожжен углеводород состава C_xH_y . Истинную молекулярную массу углеводорода найдем исходя из его плотности по водороду: $M = 2 \cdot 36 = 72 \text{ г/моль}$.

Для установления формулы углеводорода составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 7,2 \text{ г } C_xH_y - 22 \text{ г } CO_2 \\ 72 \text{ г } C_xH_y - 44 \cdot x \text{ г } CO_2 \end{array}$$

Отсюда $x = 5$, т. е. в молекуле C_xH_y содержится 5 атомов углерода. Число атомов водорода равно $(72 - 12 \cdot 5) / 1 = 12$.

Следовательно, формула органического вещества C_5H_{12} .

Пример 2. При сгорании органического вещества массой 4,8 г образовалось 3,36 л CO_2 (н.у.) и 5,4 г воды. Плотность паров органического вещества по водороду равна 16. Определить молекулярную формулу исследуемого вещества.

Решение. Продукты сгорания вещества состоят из трех элементов: углерода, водорода, кислорода. При этом очевидно, что в состав этого соединения входил весь углерод, содержащийся в CO_2 , и весь водород,

перешедший в воду. А вот кислород мог присоединиться во время горения из воздуха, а мог и частично содержаться в самом веществе. Для определения простейшей формулы соединения нам необходимо знать его элементный состав. Найдите количество продуктов реакции (в моль):

$$n(\text{CO}_2) = V(\text{CO}_2)/V_M = 3,36 \text{ дм}^3 / 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль} = 0,15 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O}) = 5,4 \text{ г} / 18 \text{ г/моль} = 0,3 \text{ моль}.$$

Следовательно, в состав исходного соединения входило 0,15 моль атомов углерода и 0,6 моль атомов водорода: $n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O})$, так как в одной молекуле воды содержатся два атома водорода. Вычислим их массы по формуле: $m = n \cdot M$.

$$m(\text{H}) = 0,6 \cdot 1 = 0,6 \text{ г}; m(\text{C}) = 0,15 \cdot 12 = 1,8 \text{ г}.$$

Найдем массу кислорода в составе исходного вещества:

$$m(\text{O}) = 4,8 - (0,6 + 1,8) = 2,4 \text{ г}.$$

Найдем число моль атомов кислорода:

$$n(\text{O}) = m(\text{O})/M(\text{O}) = 2,4 \text{ г} : 16 \text{ г/моль} = 0,15 \text{ моль}.$$

Соотношение числа атомов в молекуле исходного органического соединения пропорционально их мольным долям:

$$n(\text{CO}_2) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 0,15 : 0,6 : 0,15 = 1 : 4 : 1.$$

Самую маленькую из этих величин (0,15) принимаем за 1, а остальные делим на нее. Итак, простейшая формула исходного вещества CH_4O . Однако по условию задачи требуется определить молекулярную формулу, которая в общем виде такова: $(\text{CH}_4\text{O})_x$. Найдем значение x . Для этого сравним молярные массы исходного вещества и его простейшей формулы: $x = M(\text{CH}_4\text{O})_x / M(\text{CH}_4\text{O})$.

Зная относительную плотность исходного вещества по водороду, найдем молярную массу вещества:

$$M(\text{CH}_4\text{O})_x = M(\text{H}_2) \cdot D(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль} \cdot 16 = 32 \text{ г/моль}.$$

$$x = 32 \text{ г/моль} / 32 \text{ г/моль} = 1.$$

Формула исходного органического вещества CH_4O .

Пример 3. В лабораторной установке из 120 дм^3 ацетилен (н.у.) получили 60 г бензола. Вычислить практический выход бензола.

Решение.



$$n(\text{C}_2\text{H}_2) = V(\text{C}_2\text{H}_2)/V_M = 120 \text{ дм}^3/22,4 \text{ дм}^3/\text{моль} = 5,35 \text{ моль};$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_6)_{\text{теор}} = 1/3 \cdot n(\text{C}_2\text{H}_2) = 1/3 \cdot 5,35 \text{ моль} = 1,785 \text{ моль};$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_6)_{\text{практ}} = m(\text{C}_6\text{H}_6)/M(\text{C}_6\text{H}_6) = 60 \text{ г} / 78 \text{ г/моль} = 0,77 \text{ моль};$$

$$h = (n_{\text{практ}} \cdot 100 \%) / n_{\text{теор}} = (0,77 \cdot 100 \% / 1,785) = 43 \%.$$

Пример 4. Какой объем водорода (н.у.) получится при взаимодействии 2 моль металлического натрия с 96%-ным (по массе) раствором этанола в воде ($V = 100$ мл, плотность $\rho = 0,8$ г/мл).

Решение. В условии задачи даны количества обоих реагентов – это верный признак того, что какой-нибудь из них находится в избытке. Найдем массу этанола, введенного в реакцию:

$$m_{(\text{раствора})} = V \cdot \rho = 100 \text{ см}^3 \cdot 0,8 \text{ г/см}^3 = 80 \text{ г};$$
$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = m_{(\text{раствора})} \cdot \omega \% / 100 \% = 80 \text{ г} \cdot 0,96 = 76,8 \text{ г};$$
$$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Na} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2.$$

на 2 моль этанола \rightarrow 2 моль натрия \rightarrow 1 моль водорода.

Найдем заданное количество этанола в моль:

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) / M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 76,84 \text{ г} / 46 \text{ г/моль} = 1,67 \text{ моль}.$$

Поскольку заданное количество натрия составляло 2 моль, натрия в нашей задаче присутствует в избытке. Поэтому объем выделенного водорода будет определяться количеством этанола:

$$n_1(\text{H}_2) = 1/2 n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1/2 \cdot 1,67 \text{ моль} = 0,835 \text{ моль};$$
$$V_1(\text{H}_2) = n_1(\text{H}_2) \cdot V_M = 0,835 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль} = 18,7 \text{ дм}^3.$$

Вода, содержащаяся в растворе спирта, тоже реагирует с натрием с выделением водорода. Найдем массу воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{(\text{р-ра})} \cdot \omega \% / 100 \% = 80 \text{ г} \cdot 0,04 = 3,2 \text{ г};$$
$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O}) = 3,2 \text{ г} / 18 \text{ г/моль} = 0,178 \text{ моль};$$
$$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2.$$

Из уравнения следует, что на 2 моль воды \rightarrow 2 моль натрия \rightarrow моль водорода.

Количество натрия, оставшееся неизрасходованным после реакции с этанолом, составит: $n_{\text{Na, остаток}} = 2 \text{ моль} - 1,67 \text{ моль} = 0,33 \text{ моль}$.

Таким образом, по сравнению с заданным количеством воды (0,178 моль) натрия все равно оказывается в избытке.

Найдем количество и объем водорода, выделившегося по реакции с водой:

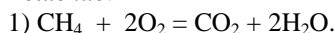
$$n_2(\text{H}_2) = 1/2 n(\text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 0,178 \text{ моль} = 0,089 \text{ моль};$$
$$V_2(\text{H}_2) = n_2(\text{H}_2) \cdot V_M = 0,089 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль} = 1,99 \text{ дм}^3.$$

Общий объем водорода:

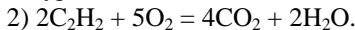
$$V(\text{H}_2) = V_1(\text{H}_2) + V_2(\text{H}_2) = 18,7 \text{ дм}^3 + 1,99 \text{ дм}^3 = 20,69 \text{ дм}^3.$$

Пример 5. Какой объем воздуха (н.у.) потребуется для сжигания смеси, состоящей из 5 дм³ метана и 15 дм³ ацетилена?

Решение.



Из уравнения вытекает, что на моль $\text{CH}_4 \rightarrow 2$ моль 2O_2 .



Из уравнения вытекает, что на 2 моль $2\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 5$ моль O_2 .

Объем кислорода, который пойдет на сжигание заданного объема метана $V_1(\text{O}_2)$ и ацетилен $V_2(\text{O}_2)$, составит:

$$V_1(\text{O}_2) = 2V(\text{CH}_4) = 2 \cdot 5 = 10 \text{ дм}^3;$$

$$V_2(\text{O}_2) = 5/2 V(\text{C}_2\text{H}_2) = 5/2 \cdot 15 = 37,5 \text{ дм}^3;$$

$$V(\text{O}_2) = V_1(\text{O}_2) + V_2(\text{O}_2) = 10 \text{ дм}^3 + 37,5 \text{ дм}^3 = 47,5 \text{ дм}^3.$$

Отсюда рассчитаем объем воздуха на сжигание (содержание кислорода в воздухе принимаем равным 21 % по объему):

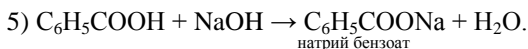
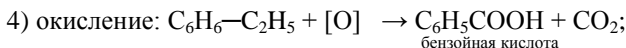
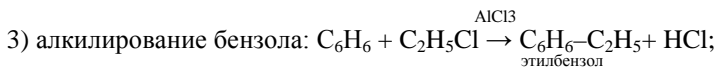
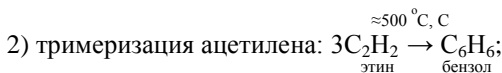
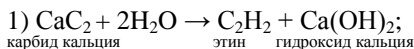
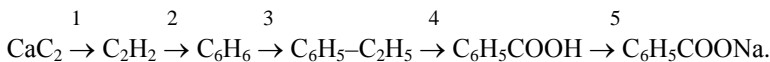
$$V(\text{воздуха}) = V(\text{O}_2) / 0,21 = 47,5 \text{ дм}^3 / 0,21 = 226 \text{ дм}^3.$$

Пример 6. Осуществить следующую цепочку превращений:



Написать уравнения соответствующих реакций, дать названия всем соединениям, участвующим в них.

Решение.



Задачи

1. Образец органического вещества массой 4,3 г сожгли в кислороде. Продуктами реакции являются оксид углерода(IV) объемом $6,72 \text{ дм}^3$ (н.у.) и вода массой 6,3 г. Плотность паров исходного вещества по водороду равна 43. Определите формулу вещества.

2. Массовая доля углерода в веществе – 85,7 %, водорода – 14,3 %. Молярная масса вещества – 28. Вывести его молекулярную формулу,

если известно, что данное вещество обесцвечивает бромную воду.

3. В состав органического вещества входят углерод (76,59 %), водород (6,38 %) и кислород (17,02 %). Плотность его паров по воздуху равна 3,242. Найти молекулярную формулу данного вещества, если известно, что данное вещество взаимодействует с металлическим натрием и взаимодействует с 3 моль брома. Написать уравнения реакций.

4. Массовые доли углерода, азота и водорода в первичном амине составляют 38,7 %; 45,15 %; 16,15 % соответственно. Определите формулу и вычислите молярную массу амина.

5. При полном сжигании некоторого вещества массой 2,66 г получен оксид углерода(IV) массой 1,54 г и оксид серы(IV) массой 4,48 г. Вывести формулу и вычислить молярную массу вещества.

6. Продуктами горения вещества массой 3,2 г являются азот объемом 2,24 дм³ (н.у.) и вода массой 3,6 г. Определите формулу соединения, если плотность паров по водороду равна 16.

7. При сжигании вещества массой 2,3 г образуется углекислый газ объемом 2,24 дм³ (н.у.). Плотность паров этого вещества по водороду равна 23. Данное вещество, взаимодействуя с натрием, выделяет водород. Напишите уравнение химической реакции.

8. При сгорании органического вещества массой 4,8 г получен оксид углерода(IV) массой 6,6 г, вода массой 5,4 г. Плотность паров вещества по водороду равна 16. Выведите формулу и укажите число атомов водорода в молекуле.

9. При сгорании органического вещества массой 1,76 г образовался углекислый газ массой 3,52 г и вода массой 1,44 г. Плотность паров данного вещества по воздуху равна 1,52. Определить молекулярную формулу данного вещества.

10. Определить состав и строение одноосновной органической кислоты, если известно, что для нейтрализации 4,8 г ее потребуется раствор гидроксида калия объемом 16,95 см³, плотностью 1,18 г/см³ и массовой долей 22,4 %.

Тема 2. Углеводороды

11. Напишите структурные формулы углеводородов: а) 2,5-диметил-гексан; б) 3-метил-3-этил-пентан; в) 2-метил-4-изопропилгептан; г) 2,4-диметил-4-этил-октан.

12. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов со-

става C_6H_{14} . Назовите их. Укажите изомеры, содержащие третичные атомы углерода.

13. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь: а) иодистого метила и иодистого изобутила, б) иодистого этила и иодистого изопропила, в) бромистого пропила и бромистого втор-бутила.

14. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_8H_{18} с шестью углеродными атомами в главной цепи. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

15. Напишите структурную формулу органического вещества состава C_5H_{10} , если известно, что при его бромировании получается преимущественно третичное бромпроизводное, а при нитровании по Коновалову – третичное нитросоединение.

16. Напишите структурную формулу углеводорода C_6H_{14} , образующего при бромировании только два монобромпроизводных.

17. Установите строение углеводорода C_6H_{14} , при монобромировании которого образуется третичное бромпроизводное состава $C_6H_{13}Br$; углеводород C_6H_{14} может быть получен по способу Вюрца без побочных продуктов.

18. Каково строение углеводорода C_8H_{18} , если: 1) он может быть получен по методу Вюрца из первичного алкилгалогенида в качестве единственного продукта реакции; 2) при нитровании его по Коновалову получается третичное нитросоединение. Напишите уравнение хлорирования этана на свету. Разберите его механизм.

19. Напишите уравнение реакции нитрования 2-метилгексана и сульфохлорирования *n*-октана.

20. Напишите уравнения реакции взаимодействия бутана и изобутана с бромом и с азотной кислотой. Укажите условия проведения этих превращений.

21. Получите 2-метилпентан из 2-метилпентен-1. Напишите реакцию нитрования по Коновалову. Напишите их структурные формулы и дайте название.

22. Какие алкилгалогениды целесообразно применить для получения 2,9-диметилдекана реакцией Вюрца с наибольшим выходом (без образования побочных продуктов)?

23. Какие углеводороды получатся при взаимодействии с водой: 1) бромистого этилмагния; 2) бромистого изобутилмагния?

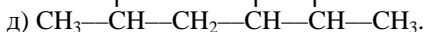
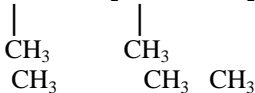
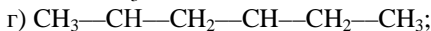
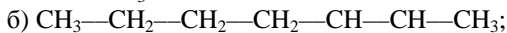
24. Изопентан был прохлорирован в условиях свободно-радикальной реакции, затем тщательной перегонкой смесь продуктов

разделили на фракции. Сколько фракций, содержащих вещества с формулой $C_5H_{11}Cl$, было получено? Напишите все реакции.

25. Не заглядывая в таблицы, расположите следующие углеводороды в порядке уменьшения их температур кипения: а) 3,3-диметилпентан; б) гептан; в) 2-метилгептан; г) пентан; д) 2-метилгексан.

26. После проведения реакции Вюрца из смеси продуктов были выделены: гексан, 2,2-диметилпентан и 2,2,3,3-тетраметилбутан. Какие исходные бромалканы были использованы в реакции? Напишите уравнения.

27. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие углеводороды.



28. Сформулируйте принцип названия предельных углеводородов по номенклатуре ИЮПАК. Назовите по этой номенклатуре все изомерные углеводороды состава C_7H_{16} , C_5H_{12} .

29. Напишите схемы получения этана, пропана, 2-метилбутана при нагревании соответствующих натриевых солей карбоновых кислот с твердой щелочью.

30. Напишите структурные формулы изомерных ациклических углеводородов состава C_6H_{12} . Назовите их.

31. Напишите структурные формулы углеводородов: а) 2,2,6-триметилпентана-4; б) 2,3-диметилпентана-1; в) 2,2,4-триметилгексана-3; г) 2-метилгексана-3.

32. Напишите формулы геометрических изомеров: а) бутена-2, б) пентена-2, в) 2,5-диметилгексана-3, г) 3-метилгептена-2.

33. Получите 4-метилпентен-2 из 4-метилпентена-1 и окислите концентрированным раствором $KMnO_4$.

34. Напишите реакции получения углеводов этиленового ряда из 1-бромбутана, из 3-хлорпентана, из 2-иод-2-метилбутана в присутствии спиртового раствора щелочи.

35. Какие соединения образуются при взаимодействии пропена, бутена-1, гексена-2 с концентрированной серной кислотой (на холоде)? Напишите уравнение гидролиза полученных продуктов.

36. Напишите структурную формулу углеводорода состава C_6H_{12} , если известно, что он обесцвечивает бромную воду, при гидратации образует третичный спирт $C_6H_{13}OH$, а при окислении хромовой смесью – ацетон и пропионовую кислоту. Напишите уравнения этих реакций.

37. При дегидратации двух изомерных спиртов(I) и (II) молекулярной формулы $C_8H_{18}O$ образуется один и тот же этиленовый углеводород. При энергичном окислении последнего получается смесь ацетона и валериановой кислоты $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$. Каковы структурные формулы(I) и (II)? Напишите уравнения всех реакций.

38. При окислении в жестких условиях углеводорода C_7H_{14} образовались уксусная CH_3COOH и изовалериановая $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ кислоты. Какова структурная формула исходного алкена? Назовите его.

39. Углеводород состава C_8H_{16} обесцвечивает бромную воду, растворяется в концентрированной серной кислоте, при гидрировании превращается в октан, при окислении концентрированным раствором $KMnO_4$ образует смесь CO_2 и $CH_3(CH_2)_5COOH$. Напишите структурную формулу и название углеводорода. Напишите уравнения всех реакций.

40. Назовите углеводороды по рациональной номенклатуре и ИЮПАК.

а) $CH_2=CH-CH_3$; б) $CH_2=CH-CH_2-CH_3$; в) $CH_3-CH=CH-CH_3$;

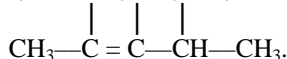
г) $CH_3-CH=CH-CH-CH_2-CH_3$;



д) $CH_2=CH-CH-CH-CH_3$;



е) $\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \quad CH_3 \\ | \quad | \quad | \\ CH_3-C=C-CH-CH_3 \end{array}$



41. Напишите структурные формулы углеводов гексадиена-2,4; 2,3-диметилбутадиена-1,3; 2,5-гексадиена-1,5.

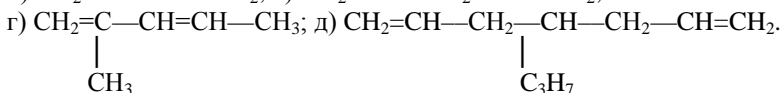
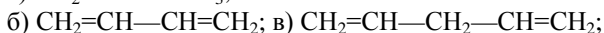
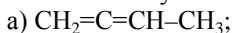
42. Напишите структурные формулы изомерных диеновых углеводов C_5H_8 . Назовите их.

43. Напишите уравнения взаимодействия 2-метилпентадиена-1,3 с бромом, с бромистым водородом, с водородом.

44. Напишите уравнения реакций присоединения хлористого водорода к 2,3-диметилбутадиену-1,3 в положении 1,2 и в положении 1,4.

45. Назовите конечный продукт последовательных превращений 2,3-диметилбутадиена-1,3: а) реакция присоединения HBr; б) взаимодействие с металлическим натрием; в) взаимодействие с двумя молекулами брома.

46. Назовите углеводороды:

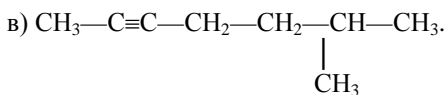
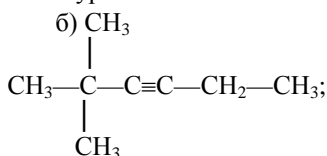
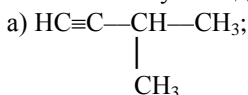


47. Напишите схему строения полибутадиена, получающегося при полимеризации бутадиена-1,3.

48. Напишите формулы следующих углеводородов: а) пропadiен; б) бутадиен-1,3; в) 2-метилбутадиен-1,3; г) гексадиен-1,5; д) 2,3-диметилбутадиен-1,3. Какие из этих соединений относятся к диенам с кумулированными, какие с сопряженными и изолированными двойными связями?

49. Напишите изомеры диенового углеводорода C_6H_{10} . Назовите их. Укажите разновидности изомерии и тип связей.

50. Назовите углеводороды по номенклатуре ИЮПАК:



51. Напишите структурные формулы пропина; 5-метилгексина-1; 2,5-диметилгексина-3; 3,6-диэтилоктина-4.

52. Составить структурные формулы изомеров ацетиленовых углеводородов молекулярной формулы C_5H_8 . Назовите их название по номенклатуре ИЮПАК.

53. Какой углеводород получится, если на 3,3-диметилбутен-1 подействовать бромом, а затем избытком спиртового раствора щелочи?

54. Напишите уравнения реакций, характеризующих химические свойства: а) пропина; б) бутина-2; в) пентина-1. Укажите условия протекания реакций и назовите продукты реакций.

55. Какими реакциями можно отличить пентин-1 от пентина-2?

56. Напишите реакции взаимодействия пропина: а) с водородом; б) с бромом; в) с бромистым водородом.

57. Напишите уравнения реакций со спиртовым раствором гидроксида натрия следующих веществ: а) 2,3-дихлор-4,4-диметилгексана; б) 4-метил-2,2-дихлорпентана; в) 3,3-дибром-4-метилгексана. Назовите продукты реакций.

58. Напишите схему получения ацетиленового дигалогенпроизводного. Укажите реагент, в присутствии которого осуществляется реакция.

59. Какие соединения образуются при действии спиртового раствора щелочи на 1,2-дибромбутан; на 1,1-дибромбутан? Напишите схемы реакций.

60. Напишите структурные формулы углеводородов бензольного ряда состава C_8H_{10} . Назовите их по правилам ИЮПАК.

61. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *o*-ксилол; б) кумол; в) стирол; г) *n*-метилстирол; д) 2-этил-4-пропилтолуол.

62. Напишите структурные формулы следующих радикалов: фенила, бензила, *o*-толила.

63. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь галогенпроизводных: а) бромбензола и бромистого изопропила; б) хлористого бензола и хлористого этила; в) *o*-бромтолуола и бромистого этила?

64. Получите с помощью реакции Вюрца–Фиттига следующие углеводороды: *n*-этилтолуол; изобутилбензол; 1,3-диэтилбензол; кумол.

65. Какие углеводороды получатся при взаимодействии следующих веществ по реакции Фриделя–Крафта–Густавсона: а) бензола с бромистым этилом; б) толуола с бромистым изопропилом; в) *m*-ксилола с бромистым этилом.

66. Укажите промышленные способы получения бензола и толуола.

67. Напишите схему хлорирования *o*-нитротолуола (на холоде, в присутствии катализатора).

68. Напишите схему гидрирования бензола. В каких условиях происходит присоединение?

69. Напишите схему взаимодействия бензола с хлором (на холоде, в

присутствии $AlCl_3$) и объясните механизм реакции.

70. Напишите схему присоединения хлора к бензолу. В каких условиях протекает реакция? Назовите продукт реакции.

71. Какие вещества образуются при действии хромовой смеси на следующие соединения: а) этилбензол; б) изопропилбензол; в) *втор-*бутилбензол; г) *о*-ксилол?

72. Какое строение может иметь углеводород состава $C_{10}H_{14}$, если при его окислении в жестких условиях образуется терефталевая кислота, а в более мягких условиях – *n*-толуиловая кислота?

73. Напишите схему исчерпывающего нитрования толуола. Назовите продукт реакции.

74. Напишите изомеры ароматического углеводорода C_9H_{12} . Назовите их и укажите разновидность изомерии.

75. Напишите структурные формулы углеводородов состава C_9H_{10} и C_8H_{10} , которые при окислении образуют бензойную кислоту.

76. Напишите структурную формулу углеводорода C_9H_{10} , обесцвечивающего бромную воду, при окислении хромовой смесью образующего бензойную кислоту, а при окислении по Вагнеру – 3-фенилпропандиол-1,2.

77. Напишите уравнения реакций нитрования бензола, толуола, хлорбензола и нитробензола. Сравните реакционную способность этих соединений.

78. Напишите уравнения реакций взаимодействия стирола (фенилэтилена): а) с хлористым водородом; б) с хлором; в) исчерпывающего гидрирования; г) полимеризации.

79. Напишите уравнения реакций бромирования (в ядре) следующих ароматических соединений: бензола, толуола, *м*-ксилола, *м*-динитробензола, *n*-нитротолуола. Назовите полученные вещества.

80. Назовите следующие галогенпроизводные:

$CH_2Br-CH_2-CH_2Br$, CH_3-CHI_2 , $CHCl_2-CHCl_2$, CF_3-CF_3 , $CBr_2=CBr_2$, $CH_2Br-CH=CH-CH_2Br$, $C_6H_5-CH_2I$, C_6H_5-Cl .

81. Напишите продукты реакции бромирования *о*- и *n*-дихлорбензола.

82. Превратите 1,3-дибромпропан в циклопропан.

83. Напишите продукты реакции нитрования хлорбензола и хлористого бензила.

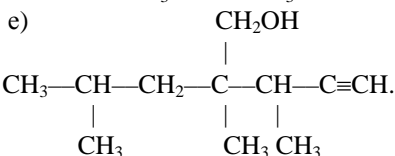
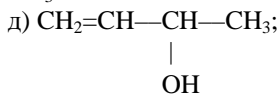
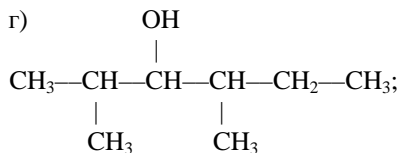
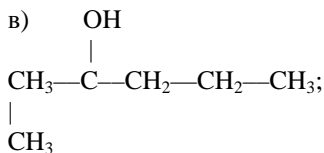
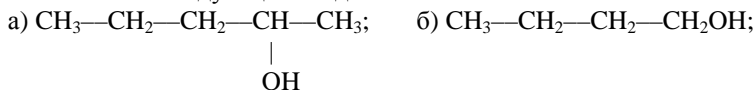
84. Напишите изомеры состава C_4H_7Cl . Какой изомер более реакционен в реакции замещения?

85. Напишите схемы следующих превращений:

- а) бензол → толуол → 2,4,6-тринитротолуол;
 б) бензол → хлорбензол → фенол;
 в) бензол → этилбензол → стирол;
 г) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$;
 д) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow 2,4,6\text{-тринитротолуол}$;
 е) $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$;
 ж) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$;
 з) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHBr}_2 \xrightarrow{\text{Zn}} \text{A} \xrightarrow{+\text{HBr}} \text{B} \xrightarrow{+\text{Na}} \text{B}$;
 и) $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{Zn}} \text{A} \xrightarrow{+\text{HCl}} \text{B} \xrightarrow{+\text{Na}} \text{B}$;
 к) $\text{C} \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$;
 л) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6$;
 м) гексан → циклогексан → бензол → хлорбензол → этилбензол;
 н) этин → этен → этилхлорид → бутан → изобутан;
 о) натрий ацетат → метан → хлорметан → этан → этен → этин → бензол;
 п) углерод → метан → бромметан → этан → бутан → 2-метилпропан;
 р) пропан → гексан → циклогексан → бензол → бромбензол → толуол.

Тема 3. Спирты и фенолы. Альдегиды и кетоны. Карбоновые кислоты

86. Назовите следующие соединения по системе ИЮПАК.



87. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) 2,3-диметилбутанол-2; б) 2-метил-бутин-3,-ол-2; в) 2,2,4-триметилпентанол-3; г) бутен-3,-ол-2; д) 2-метилпентанол-3; е) 2,3-диметилпентадиол-2,3; ж) 4,4-диметил-пентен-1,-ол-3.

88. Напишите структурные формулы спиртов состава $C_5H_{11}OH$ и назовите их. Укажите, какие из изомеров содержат ассиметричные атомы углерода.

89. Напишите структурные формулы первичных, вторичных и третичных спиртов состава $C_6H_{13}OH$ и назовите их.

90. Напишите структурные формулы непредельных спиртов состава C_5H_9OH . Назовите их по системе ИЮПАК.

91. Получите гидратацией соответствующих этиленовых углеводов следующие спирты: 3,3-диметилбутанол-2; 2-метилпентанол-2; 3-метилгексанол-2.

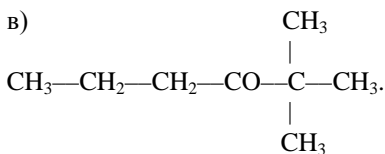
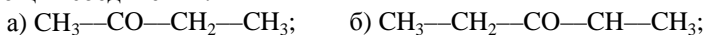
92. Покажите химические свойства двухатомных спиртов на примере этиленгликоля.

93. В чем заключается отличие фенолов от ароматических спиртов на примерах реакций замещения?

94. Получите глицерин любым способом и напишите реакцию его окисления.

95. Какие спирты образуются в результате щелочного гидролиза бромистого *втор*-бутила: 1-иод-4-метилпентана; 3-бромбутена-1. Назовите полученные соединения.

96. Какие одноатомные спирты получатся при восстановлении следующих соединений:



Для полученных спиртов напишите реакции дегидратации.

97. Напишите схемы следующих превращений: а) хлористого бутила в бутанол-2; б) 2-бром-3-метилпентана в 3-метилпентанол-3;

98. Используя реакцию Вагнера, получите из соответствующего непредельного соединения 2-метилбутандиол-2,3. Напишите уравнение реакции образования из него гликолята меди.

99. Из пропилена получите глицерин и напишите для него реакции с уксусной и азотной кислотами.

100. Напишите формулу спирта, который при окислении вначале образует кетон состава $C_5H_{10}O$, а при дальнейшем окислении – ацетон (CH_3COCH_3) и уксусную кислоту (CH_3COOH).

101. Напишите структурную формулу вещества состава $C_5H_{12}O$, если известно, что оно реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при окислении дает кетон состава $C_5H_{12}O$, а при дегидратации образует триметилэтилен.

102. На пропанол-2 подействуйте последовательно:



Напишите уравнение соответствующих реакций.

103. Напишите уравнения реакций бутантриола-1,2,3 в соотношении 1:3 с азотной кислотой; линолевой кислотой; бромистым водородом.

104. Напишите уравнения реакций взаимодействия 3-метилбутанола-2 с PCl_5 , с уксусной кислотой, бромистым водородом, хлорангидридом уксусной кислоты.

105. Напишите структурные формулы следующих соединений: *o*-крезола; *n*-нитрофенола; *n*-метокситолуола; *o*-бромфенола; *m*-сульфофенола; *m*-этоксинитробензола; фенола.

106. Напишите структурные формулы всех изомерных соединений ароматического ряда состава C_7H_8O (фенолов, ароматических спиртов, простых эфиров) и дайте их название.

107. Напишите структурные формулы всех изомеров фенола: двухатомных состава $C_6H_4(OH)_2$, трехатомных состава $C_6H_3(OH)_3$. Назовите их по системе ИЮПАК.

108. Получите из толуола *n*-крезол. Напишите для крезолы реакции с едким натром, хлористым ацетилом, диметилсульфатом в присутствии NaOH.

109. Охарактеризуйте электронное строение молекулы фенола. На конкретных примерах покажите взаимовлияние гидроксильной группы и бензольного ядра в молекуле фенола.

110. Покажите различие в химических свойствах бензилового спирта и *o*-крезола. Напишите уравнения соответствующих реакций.

111. Напишите уравнения реакций фенола со следующими веществами: а) бромной водой; б) разбавленной азотной кислотой; в) хлористым ацетилом; г) формальдегидом. Назовите продукты реакций.

112. Напишите уравнение реакции восстановления фенола цинковой пылью.

113. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) бензол→фенол→фенолят натрия→простой эфир;

б) ацетилен→уксусный альдегид→этиловый спирт→винилэтиловый эфир.

114. Напишите реакции конденсации фенола со следующими соединениями: а) формальдегидом; б) уксусным альдегидом; в) ацетоном. Укажите техническое применение этого типа реакции.

115. Как получить из соответствующих фенолов и хлорангидридов кислот: а) феноловый эфир изомасляной кислоты; б) α-нафтиловый эфир валериановой кислоты?

116. Напишите структурные формулы изомерных альдегидов состава C_4H_8O , $C_5H_{10}O$ и дайте им названия по номенклатуре ИЮПАК.

117. Напишите структурные формулы кетонов $C_7H_{14}O$, содержащих главные цепи из пяти атомов углерода. Назовите их.

118. Напишите структурные формулы следующих веществ: 2,3-диметилбутаналь; 2,4-диметилпентаналь; 5,5-диметилгексанона-3.

119. Какие соединения образуются при каталитическом дегидрировании следующих спиртов: пропилового; 2,3-диметилпентанола-4?

120. Какими способами можно синтезировать следующие альдегиды и кетоны: уксусный альдегид, метилэтилкетон, альдегид, метилзобутилкетон, пропионовый альдегид. Напишите уравнения реакций.

121. Напишите реакцию серебряного зеркала для следующих альдегидов: уксусного, пропионового, 3-метилпентанала.

122. Напишите уравнения реакций полимеризации муравьиного альдегида с образованием триоксиметилена и параформальдегида.

123. Напишите уравнения реакций альдольной конденсации следующих соединений: масляного альдегида, диэтилкетона. Проведите кротоновую конденсацию. Назовите продукты реакции.

124. Напишите уравнения реакций восстановления до спиртов следующих соединений: бензойного альдегида, ацетофенона.

125. Напишите уравнения реакций окисления, с помощью которых можно осуществить превращения:

а) первичный спирт→альдегид→кислота;

б) вторичный спирт→кетон→две кислоты.

126. Напишите схему взаимодействия *n*-толуолового альдегида со следующими веществами: синильной кислотой, гидросульфитом

натрия, анилином, пятихлористым фосфором, ацетоном, спиртовым раствором цианистого калия.

127. Напишите уравнение химических реакций между:

- а) 2-метилпентанон-3 и фенилгидразин;
- б) изомасляным альдегидом и гидразином (среда щелочная);
- в) пропионовым альдегидом и метилацетиленом.

128. Запишите реакции альдольной и кротоновой конденсации на примере пропаналя.

129. Напишите уравнения реакций бензойного альдегида с HCN и NH₂-NH₂. Дайте названия продуктов реакций.

130. Покажите реакцию самоокисления-самовосстановления на примере муравьиного альдегида.

131. Получите ацетон любым способом взаимодействия его с семикарбазидом.

132. Получите метаналь любым способом и напишите для него реакцию «серебряного зеркала».

133. Напишите реакцию восстановления ацетофенона.

134. Напишите уравнения реакций присоединения водорода, NaHSO₃ и C₂H₅OH к этаналу.

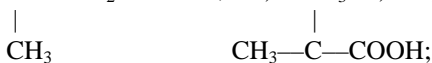
135. Напишите уравнения реакций взаимодействия ацетона с водородом, цианистым водородом и этанолом.

136. Запишите реакцию окисления бензальдегида.

137. Напишите структурные формулы следующих соединений: изомасляной кислоты; 2,4-диметил-пентановой кислоты; метилизопропилуксусной кислоты; метилового эфира изокапроновой кислоты; бромангарида α-бромпропионовой кислоты.

138. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:

а) CH₃-CH-CH₂-COOH; б) CH₃ в) CH₃-CH₂Cl-COOH;



г) CH₃-CH-CONH₂; д) C₆H₅-CH₂-COOH; е) CH₃-CH₂-COCl.



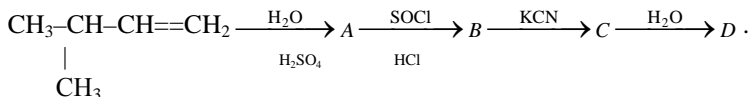
139. Напишите структурные формулы изомерных ароматических кислот состава C₈H₈O₂.

140. Напишите структурные формулы изомерных мононитробензойных кислот.

141. Назовите кислоты, которые получаются при окислении изобутилового спирта; 3-метилгептанола; гексена-2.

142. Напишите уравнения реакций получения бензойной кислоты из толуола, бензойного альдегида, нитрила, бензотрихлорида.

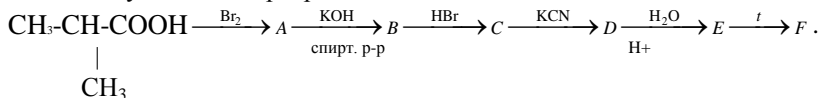
143. Напишите и назовите соединения, получающиеся в результате следующих превращений:



144. Напишите уравнение реакций получения диметилфталата (репелент) из *o*-ксилола.

145. Напишите уравнения реакций взаимодействия бензойной кислоты со следующими веществами: а) раствором едкого натра; б) абсолютным этиловым спиртом (в присутствии серной кислоты); в) пятихлористым фосфором. Назовите полученные соединения.

146. Осуществите превращения:



147. Характеризуйте химические свойства карбоновых кислот на примере:

- муравьиной кислоты;
- изомасляной кислоты;
- щавелевой кислоты;
- акриловой кислоты;
- уксусной кислоты;
- молочной кислоты;
- гликолевой кислоты;
- пировиноградной кислоты;
- глиоксиловой кислоты.

148. Примеры дегидратации α , β и γ -оксикислот. Назовите продукты реакций.

149. Напишите уравнение реакции получения аминокислоты из кетокислоты (на примере пировиноградной кислоты).

150. Ацетоуксусный эфир: таутомерия и реакции с участием водорода метиленовой группы.

151. Получите уксусную кислоту: а) окислением углеводорода; б) спирта; в) гидролизом тригалогенпроизводного; г) гидролизом нитрила.

Тема 4. Липиды

152. Напишите структурную формулу триглицерида, образованного одним остатком пальмитиновой кислоты и двумя остатками олеиновой кислоты.

153. Напишите схему гидрирования трилинолеата глицерина и укажите катализатор, применяемый в промышленности.

154. Какие продукты получаются при взаимодействии триолеина с йодом, с бромом?

155. Напишите реакцию щелочного омыления линоленодипальмитина. Дайте название полученных продуктов.

156. Напишите схему кислотного гидролиза линолеодиолеина. Назовите образующиеся продукты.

157. Напишите реакцию щелочного омыления дистеаринпальмитина. Назовите полученные продукты.

158. Напишите уравнение реакции переэтерификации между этилацетатом и пропилформиатом.

159. Покажите превращение жидких жиров в твердые на примере диолеолинолеина.

160. Напишите уравнение реакции получения сложного эфира из терефталевой кислоты и этиленгликоля.

161. Напишите уравнение реакции гидролиза сложного эфира этилэаноата.

162. Рассмотрите реакцию прогоркания жиров на примере триолеина.

163. Напишите уравнение реакции гидролиза лецитина.

164. Напишите уравнение реакции гидрирования трилинолеина.

165. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

а) $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$;

б) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

в) ацетилен \rightarrow бензол \rightarrow бромбензол \rightarrow фенол \rightarrow фенолят натрия \rightarrow этилфениловый эфир;

г) уксусная кислота \rightarrow ацетат аммония \rightarrow амид уксусной кислоты \rightarrow уксусная кислота \rightarrow ацетат натрия \rightarrow метан;

д) ацетилен \rightarrow щавелевая кислота \rightarrow муравьиная кислота \rightarrow угольная кислота.;

е) бутен-1 \rightarrow бутанол-2 \rightarrow бутанон-2 \rightarrow бутанол-2 \rightarrow бутен-2;

ж) пропен-2-ол-1 → пропеналь → пропеневая кислота → метиловый эфир пропеневой кислоты;

з) толуол → бензойная кислота → хлорангидрид бензойной кислоты → этилбензоат;

и) бутан → уксусная кислота → хлорангидрид уксусной кислоты → этилацетат → ацетат натрия.

Тема 5. Углеводы. Аминокислоты и пептиды

166. Рассмотрите стереоизомерию моносахаридов. Напишите формулы *L*- и *D*-известных стереоизомеров галактозы.

167. Покажите структурную изомерию моносахаридов. Напишите структурные формулы альдогексозы, альдопентозы, кетогексозы, кетопентозы.

168. Рассчитайте, сколько стереоизомерных альдогексозов может существовать, если учесть формулу $N = 2^n$.

169. Какой процесс называется мутаротацией? Напишите уравнения реакций перехода α , *D*-глюкозы и α , *D*-фруктозы в соответствующие β -формы.

170. Охарактеризуйте таутомерию моносахаридов. Покажите таутомерию рибозы, фруктозы, глюкозы.

171. Сколько разных озазонов могут образовывать тетразы? Классифицируйте эти озазоны с точки зрения оптической изомерии, укажите их принадлежность к *D*- или *L*-ряду.

172. Сколько разных озазонов могут образовывать *D*-пентозы? Классифицируйте эти озазоны с точки зрения оптической изомерии.

173. При взаимодействии кетогексозы – (–)-фруктозы с фенилгидразином образуется озазон, идентичный тому, который получается из (+)-глюкозы и (+)-маннозы. Напишите схемы превращений. Как связана конфигурация (–)-фруктозы с конфигурациями (+)-глюкозы и (+)-маннозы?

174. Раффиноза – единственный легкодоступный трисахарид, содержащийся вместе с сахарозой в сахарной свекле. Ее название: α -*D*-галактопиранозил-(1,6)- α -*D*-глюкопиранозил- β -*D*-фруктофуранозид. Для этого сахара: а) напишите структурную формулу; б) проведите гидролиз; в) полностью прометируйте и проведите гидролиз продукта метилирования. Укажите реагенты и условия реакций.

175. Арбутин – (4-гидроксифенил-β-*D*-глюкопиранозид) содержится в листьях груши, которые осенью становятся черными из-за протекания процесса ферментативного расщепления (гидролиза). Напишите формулу арбутина и реакцию его гидролиза.

176. Нарисуйте проекции Фишера ациклических *D*- и *L*-фукоз. Удельное вращение α-*L*-фукозы равно $-124,1^\circ$. Если растворить чистую α-*L*-фукозу в воде, то через час удельное вращение станет равным $75,6^\circ$. Чем вызвано это изменение удельного вращении?

177. Природный гликозид салицин (*орто*-(гидроксиметил)фенил-β-*D*-глюкопиранозид) выделен из ивы. При его окислении в некоторых условиях образуется соединение, гидролиз которого дает смесь *D*-глюкозы и салицилового альдегида (*орто*-гидроксибензальдегида). Метилирование салицина дает пентаметилсалицин, гидролиз которого приводит к 2,3,4,6-тетра-*O*-метил-*D*-глюкозе. Напишите структурные формулы всех указанных соединений и уравнения этих реакций. Является ли салицин восстанавливающим сахаром? Ответ поясните.

178. Изобразите структуры продуктов, образующихся при взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом и с нитрующей смесью. Какое применение находят продукты этих реакций в промышленности?

179. Напишите α и β-пиранозные, α и β-фуранозные формы: а) глюкозы; б) фруктозы. Отметьте в них асимметрические углеродные атомы.

180. Рассмотрите сущность эпитеризации моносахаридов. Почему эпитермерные альдозы (глюкоза, манноза и фруктоза) дают одинаковые озонаты? Напишите уравнения реакций.

181. Объясните, почему у свежеприготовленного раствора *D*-рибозы происходит в течение некоторого времени изменение угла вращении.

182. Напишите названия всех шести форм *D*-глюкозы и приведите формулу одной из циклических форм.

183. Перечислите способы получения моносахаридов. Напишите схему промышленного способа получения глюкозы.

184. Приведите схемы реакций окисления глюкозы: а) окислитель – хлорная (или бромная) вода; б) окислитель – концентрированная азотная кислота.

185. На основании каких реакций можно доказать восстанавливающие свойства глюкозы? Напишите уравнения реакций.

186. Напишите схему реакции *D*-глюкозы с синильной кислотой с последующим гидролизом. Назовите продукты реакции.

187. Напишите схему получения оксима фруктозы.

188. Напишите схемы реакций восстановления: а) глюкозы; б) фруктозы.

189. Какой гидроксил называется полуацетальным? На примере какой реакции можно показать повышенную реакционную способность полуацетального гидроксила по сравнению со спиртовыми гидроксилами?

190. Как реагирует β -*D*-глюкопираноза с избытком хлористого пропионила? Напишите уравнение реакции.

191. Напишите схему взаимодействия β -*D*-фруктопиранозы с пропиловым спиртом (в присутствии сухого хлористого водорода как катализатора).

192. Как реагирует α -*D*-галактопираноза с избытком уксусного ангидрида? Напишите уравнение реакции.

193. Напишите схему получения α -*D*-метилгалактопиранозида. В какой среде данное соединение гидролизуется?

194. Напишите схему образования сахарозы. Характерна ли для нее мутаротация?

195. Напишите схему получения лактозы. Приведите другое название дисахарида по системе ИЮПАК.

196. Напишите структурные формулы возможных таутомерных форм: а) мальтозы, б) целлобиозы.

197. Какова причина растворения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в растворе сахарозы? Как называются соединения, образующиеся при этом? Напишите уравнения реакции.

198. Напишите структурную формулу глюкопиранозидоглюкозы с α -1,6-глюкозистой связью. Будет ли данный реактив окисляться реактивом Фелинга или аммиачным раствором окиси серебра?

199. Какие моносахариды получают при гидролизе сахарозы? Какой озон можно получить из продукта гидролиза? Написать уравнения реакций.

200. В чем заключается явление инверсии? Что такое инвертный сахар?

201. Напишите схему взаимодействия мальтозы с синильной кислотой. Назовите полученный продукт.

202. Напишите схему получения α -*D*-метилмальтозида, α -*D*-метиллактозида.

203. Какой дисахарид – трегалоза или лактоза – образует озазон? Напишите уравнение реакции.

204. Как реагирует сахароза с избытком уксусного ангидрида? Напишите уравнение реакции.

205. Почему лактоза и мальтоза восстанавливают реактив Фелинга, а сахароза не восстанавливает? Напишите уравнения реакций.

206. Напишите схему получения: а) оксима целлобиозы; б) оксима лактозы.

207. Какие монозы получаются при гидролизе мальтозы? Как их можно обнаружить? Напишите уравнения реакций.

208. Напишите уравнения реакций, при которых происходят следующие превращения:

Сахароза → сахарат кальция → сахароза → фруктоза.

209. Что такое гликоген? Какие типы гликозидных связей в нем имеются?

210. Напишите структурную формулу фрагмента клетчатки, используя формулу Хеурса. Какие вещества сопровождают клетчатку в древесине?

211. Укажите, чем отличается строение крахмала от строения клетчатки. Приведите структурные формулы.

212. Чем отличается амилаза от амилопектина по строению и свойствам? Напишите уравнение реакции образования трисахарида из трех молекул глюкозы, соединенных между собой по мальтозному типу.

213. Что общего в строении крахмала, гликогена и клетчатки?

214. Какие свойства сближают полисахариды с моносахаридами?

215. Напишите схемы гидролиза: а) крахмала; б) клетчатки. Какие промежуточные и конечные продукты образуются?

216. Напишите уравнения реакций: а) образования алкоголята клетчатки; б) получения тринитроклетчатки (пироксилина); в) получения ацетилклетчатки (ацетилцеллюлозы); г) получения полного этилового эфира клетчатки (этилцеллюлозы).

Тема 6. Аминокислоты и пептиды

217. Какие органические соединения называются аминами? Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *втор*-бутиламин; б) дибутиламин; в) триизопропиламин; г) *трет*-бутиламин; д) изобутиламин; е) диметилэтиламин. Какие из них являются первичными, вторичными и третичными?

218. Напишите все возможные структурные формы аминов C_3H_9N и $C_4H_{11}N$. Укажите первичные, вторичные и третичные амины.

219. Нарисуйте электронные схемы строения (атомно-орбитальные модели) молекул следующих аминов: метиламина, диметиламина, анилина, *n*-нитроанилина, *m*-нитроанилина.

220. Расположите следующие соединения в порядке возрастания их основных свойств: метиламин, диметиламин, триметиламин, гидроксид тетраметиламмония. Ответ мотивируйте.

221. Расположите следующие ароматические амины в порядке возрастания из основных свойств: анилин, *n*-нитроанилин, *m*-нитроанилин, *o*-нитроанилин. Ответ мотивируйте.

222. Из 1-хлорбутана по реакции Гофмана покажите образование первичных, вторичных, третичных и четвертичных аминов.

223. Напишите схемы реакций, с помощью которых из этилена можно получить: а) этиламин; б) пропиламин; в) триэтиламин; г) этилпропиламин; д) хлористый тетраэтиламмоний.

224. Напишите схемы реакций получения аминов на примерах из галогенпроизводных, восстановлением нитросоединений, амидов и нитрилов.

225. Из пропилового спирта получите метилпропиламин.

226. Напишите уравнения реакций: а) анилина с серной кислотой с образованием кислой соли; б) аммиака с серной кислотой с образованием средней соли.

227. Как будут реагировать с азотистой кислотой следующие соединения: а) этиламин; б) диэтиламин; в) триметиламин; г) хлорид анилина? Напишите схемы соответствующих реакций.

228. Напишите схемы реакций солеобразования, алкилирования и ацилирования на примере анилина.

229. Напишите схему реакции получения хлористого фенилдиазония при взаимодействии анилина с азотистой кислотой.

230. Покажите схематично механизм реакции азосочетания при взаимодействии хлористого фенилдиазония с фенолом с образованием кислого красителя.

231. Какие органические соединения называются амидами? Покажите схематично электронное строение амидной группы. Объясните, почему амиды имеют слабые основные свойства.

232. Напишите схемы реакций получения ацетамида из: а) этилацетата; б) ацетата аммония; в) ацетонитрила.

233. Нарисуйте электронную схему строения (атомно-орбитальную модель) молекулы мочевины.

234. Напишите уравнение реакции гидролиза мочевины.

235. Напишите уравнения реакции образования солей из: а) мочевины и уксусной кислоты; б) мочевины и щавелевой кислоты; в) мочевины и азотной кислоты.

236. Сравните химические свойства следующих соединений: $\text{CH}_3\text{-CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ и $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CONH}_2$. С помощью каких реакций их можно отличить?

237. Напишите проекционные формулы оптических изомеров для следующих аминокислот: аланина, лизина, гистидина, аспарагиновой кислоты.

238. Напишите структурные формулы изомерных аминокислот состава: а) $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$; б) $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Укажите аминокислоты лишь с первичной аминогруппой.

239. Чем обусловлен амфотерный характер аминокислот? Напишите схемы реакций диссоциации при различной реакции среды (нейтральной, кислой и щелочной) следующих аминокислот: аланина, серина, фенилаланина.

240. Напишите в виде биополярных ионов формулы следующих аминокислот: а) β -аминопропионовой; б) α -аминопропионовой; в) γ -аминомасляной.

241. Для аминокислот лизина и аспарагиновой кислоты напишите уравнения реакции взаимодействия с HCl и NaOH .

242. Напишите схему реакции образования сложного эфира из триптофана и этанола. Укажите условия проведения реакции.

243. Получите галогенангидрид из фенилаланина действием пятихлористого фосфора PCl_5 или тионила SOCl_2 . Напишите схему реакции.

244. Напишите схемы реакций получения *N*-ацильного производного аминокислоты лейцина действием на нее: а) ангидридом уксусной кислоты; б) хлористым ацетилом $\text{CH}_3\text{-CO-Cl}$.

245. Напишите схемы реакций декарбоксилирования лизина и орнитина.

246. Какие соединения получаются при нагревании α -, β -, γ -аминовалериановых кислот? Напишите схемы реакций.

247. Какие способы известны для получения α -аминопропионовой кислоты? Приведите уравнения реакций.

248. Как действует формальдегид в щелочной среде на аминокислоты? Написать схему реакции его взаимодействия с аминокислотой лизином.

249. Напишите схему реакции взаимодействия нингидрина с аланином.

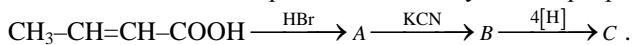
250. Какие аминокислоты (назовите их) получают по способу Н. Д. Зелинского (действием KCN и NH₄Cl), если взять в качестве исходных веществ: а) пропионовый альдегид; б) ацетон; в) изомасляный альдегид?

251. Как из α-кетоглутаровой кислоты синтезировать глутаминовую кислоту?

252. Напишите схемы образования двух возможных дипептидов из молекул: а) валина и тирозина; б) аланина и цистеина; в) аланина и аспарагиновой кислоты; г) серина и цистеина; д) триптофана и валина; ж) глутаминовой кислоты и фенилаланина.

253. Напишите реакции взаимодействия аланина: а) с HCl; б) с NaOH; в) с HNO₂.

254. Напишите химические реакции для следующих превращений:



255. Напишите уравнение реакций между азотистой кислотой и следующими соединениями: а) лейцином; б) изолейцином; в) метионином.

256. Напишите уравнения химических реакций, характеризующие свойства триптофана.

257. Напишите строение вещества C₅H₁₁O₂N, если известно, что оно растворяется в щелочах и кислотах, с этиловым спиртом в присутствии H₂SO₄ образует соединение C₇H₁₅O₂N. Исследуемое вещество при нагревании выделяет аммиак и переходит в соединение, при окислении которого образуется ацетон и щавелевая кислота.

258. Напишите уравнения гидролиза: а) аланил-глицина; б) фенилаланил-серина; в) серил-цистеина; г) триптофил-серина; д) глицил-триптофана.

259. 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.

Напишите схемы реакции получения трипептидов из представленных аминокислот и дайте им названия.

260. Дипептид массой 4,86 г сожгли в избытке кислорода. 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 см³ (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.

261. Смесь α-аминокислоты и первичного амина массой 38,2 г (молярное соотношение 3:1) может прореагировать с 40 г 36,5%-ной соляной кислоты. Определите качественный и количественный состав исходной смеси, если известно, что оба вещества содержат одинаковое число атомов углерода.

262. Объясните первичную, вторичную и третичную структуру белковых молекул.

Тема 7. Гетероциклические соединения

263. Рассмотрите пиррол как ароматическую систему. Нарисуйте схему электронного строения (атомно-орбитальную модель) молекулы пиррола и поясните, почему он обладает ароматическими свойствами. Основность пиррола и пирролидина.

264. Покажите реактивную способность индола, триптофана и продуктов его метаболизма: триптомина, гетерауксина.

265. Рассмотрите пиридин как ароматическую систему. Нарисуйте схему электронного строения (атомно-орбитальную модель) молекулы пиридина и поясните, почему он обладает ароматическими свойствами. Основность пиридина в сравнении с основностью пиррола. Сравните на примере реакций замещения реакционную способность ядра пиридина и бензола.

266. Рассмотрите имидазол как ароматическую систему. Нарисуйте схему электронного строения (атомно-орбитальную модель) молекулы имидазола. Нумерация атомов в ядре. Раскройте реакционную способность имидазола. Гистидин и гистамин.

267. Рассмотрите пиримидин как ароматическую систему. Нарисуйте схему электронного строения (атомно-орбитальную модель) молекулы пиримидина. Укажите нумерацию атомов и распределение электронной плотности в ядре. Производные пиримидина: цитозин, урацил и тимин.

268. Рассмотрите пурин как ароматический гетероцикл: нумерация атомов в ядре, реакционная способность пурина. Получите производные пурина: аденин, гуанин. Мочевая кислота. Кофеин.

269. Охарактеризуйте группу птеридина. Рассмотрите птеридин как ароматический гетероцикл: нумерация атомов в ядре и реакционная способность. Рибофлавин и фолиевая кислота.

270. Охарактеризуйте строение и химическую активность производных пиранов: γ - и δ -пираны, соли пирилия, хромон, флаван и антоцианы.

271. Напишите схемы реакций образования нуклеотидов из:

- а) аденина, β -*D*-рибозы и H_3PO_4 ;
- б) аденина, β -*D*-2-дезоксирибозы и H_3PO_4 ;
- в) цитозина, β -*D*-рибозы и H_3PO_4 ;
- г) цитозина, β -*D*-2-дезоксирибозы и H_3PO_4 ;
- д) урацила, β -*D*-рибозы и H_3PO_4 ;
- е) урацила, β -*D*-2-дезоксирибозы и H_3PO_4 ;
- ж) тимина, β -*D*-рибозы и H_3PO_4 ;
- з) тимина, β -*D*-2-дезоксирибозы и H_3PO_4 ;
- и) гуанина, β -*D*-рибозы и H_3PO_4 ;
- к) гуанина, β -*D*-дезоксирибозы и H_3PO_4 .

272. Рассмотрите строение нуклеиновых кислот, ДНК и РНК. Покажите схематично фрагменты молекул ДНК и РНК, состоящие не менее чем из четырех нуклеотидов.

273. Покажите схематично первичную структуру нуклеиновых кислот.

274. Вторичная структура нуклеиновых кислот. Правило Чаргаффа. Показать возможные типы водородных связей между молекулами: а) аденин и тимин; б) гуанин и цитозин.

275. Раскройте биологическое значение нуклеиновых кислот и понятие о генетическом коде.

Раздел 2. ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Физическая химия изучает взаимосвязь химических и физических явлений, используя при этом теоретические и экспериментальные методы обеих наук, а также свои собственные методы. Она устанавливает закономерности между химическим составом, строением веществ и их свойствами, выявляет общие принципы и механизмы протекания химических реакций и физических явлений, которые их сопровождают. Область коллоидной химии – изучение физико-химических свойств высокодисперсных и высокомолекулярных систем, широко распространенных в окружающем нас мире и составляющих основу всех биологических объектов.

В результате изучения разделов студент должен закрепить основные химические понятия и законы, усвоить наиболее важные термодинамические и кинетические закономерности химических процессов, изучить свойства растворов и ионных процессов, свойства биогенных элементов и их соединений, представляющих наибольший интерес для специалистов биологического профиля в сельском хозяйстве.

Тема 8. Агрегатные состояния вещества

Агрегатные состояния вещества – это 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.

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 межмолеку-

лярных 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.

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. 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, наличием 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.

Золи (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 зелей состоят из дифильных (например, состоящих из гидрофильной и гидрофобной части) молекул, которые находятся в термодинамическом равновесии с неассоциированными молекулами, например 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.

При решении задач данной темы пользуются основными законами идеальных газов. Согласно закону Авогадро в равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и одинаковом давлении, содержится одинаковое число молекул. Иными словами, одно и то же число молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объем. Вместе с тем 1 моль любого газа содержит одинаковое число молекул. Следовательно, при одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает один и тот же объем. Этот объем называется молярным объемом газа (V_M) и при нормальных условиях ($0\text{ }^\circ\text{C} = 273\text{ K}$, давлении $101,325\text{ кПа} = 760\text{ мм рт. ст.} = 1\text{ атм}$) равен $22,4\text{ дм}^3$. Объем, занимаемый газом при этих условиях, принято обозначать через V_0 , а давление – через P_0 .

Согласно закону Бойля–Мариотта при постоянной температуре давление, производимое данной массой газа, обратно пропорционально объему газа: $P_0/P_1 = V_1/V_0$ или $PV = \text{const}$.

По закону Гей-Люссака при постоянном давлении объем газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре (T):

$$V_1/T_1 = V_0/T_0 \text{ или } V/T = \text{const}.$$

Зависимость между объемом газа, давлением и температурой можно выразить общим уравнением, объединяющим законы Бойля–Мариотта и Гей-Люссака:

$$PV/T = P_0V_0/T_0,$$

где P и V – давление и объем газа при данной температуре T ;

P_0 и V_0 – давление и объем газа при нормальных условиях (н.у.).

Приведенное уравнение позволяет находить любую из указанных величин, если известны остальные.

Расчет молекулярной массы можно провести по уравнению Менделеева–Клапейрона. Уравнение Менделеева–Клапейрона (уравнение состояния идеального газа) устанавливает соотношение массы (m , кг), температуры (T , К), давления (P , Па) и объема (V , м³) газа с его мольной массой (M , кг/моль):

$$PV = \frac{m}{M} RT,$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К).

Пользуясь этим уравнением, можно вычислить любую из входящих в него величин, если известны остальные.

Примеры решения задач

Пример 1. Вычислите молекулярную массу бензола, зная, что масса 600 см³ его паров при 87 °С и давлении 83,2 кПа равна 1,30 г.

Решение. Выразив данные задачи в единицах СИ ($P = 8,32 \cdot 10^4$ Па; $V = 6 \cdot 10^{-4}$ м³; $m = 1,30 \cdot 10^{-3}$ кг; $T = 360$ К) и подставив их в уравнение Менделеева–Клапейрона найдем:

$$M = 1,30 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 360 / 8,32 \cdot 10^4 \cdot 6 \cdot 10^{-4} = 78,0 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} = 78,0 \text{ г/моль}.$$

Молекулярная масса бензола равна 78,0 г/моль.

Пример 2. При 25 °С и давлении 99,3 кПа (745 мм рт. ст.) некоторый газ занимает объем 152 см. Найдите, какой объем займет этот же газ при 0 °С и давлении 101,33 кПа.

Решение. Подставив данные задачи в уравнение, объединяющее законы Бойля–Мариотта и Гей-Люссака, получим:

$$V_0 = PVT_0 / TP_0 = 99,3 \cdot 152 \cdot 273 / 101,33 \cdot 298 = 136,5 \text{ см}^3.$$

Пример 3. Выразите в граммах массу одной молекулы CO₂.

Решение. Молекулярная масса CO₂ равна 44,0 г/моль. Следовательно, мольная масса CO₂ равна 44,0 г/моль. В 1 моль CO₂ содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Отсюда находим массу одной молекулы:

$$m = 44,0 / (6,02 \cdot 10^{23}) = 7,31 \cdot 10^{-23} \text{ г}.$$

Пример 4. Определите объем, который займет азот массой 5,25 г при 26 °С и давлении 98,9 кПа (742 мм рт. ст.).

Решение. Определяем количество N₂, содержащееся в 5,25 г:

$$n = 5,25 / 28 = 0,1875 \text{ моль}, V_0 = 0,1875 \cdot 22,4 = 4,20 \text{ дм}^3.$$

Затем приводим полученный объем к указанным в задаче условиям:

$$V = P_0 V_0 T / PT_0 = 101,3 \cdot 4,20 \cdot 299 / 98,9 \cdot 273 = 4,71 \text{ дм}^3.$$

Пример 5. Определить молярную массу газа, если при нормальных условиях газ массой 0,824 г занимает объем 0,260 дм³.

Решение. При нормальных условиях 1 моль любого газа занимает объем 22,4 дм³, $n = 0,26/22,4 = 0,0116$ моль, а молярная масса равна $0,824/0,0116 = 71$ г/моль.

Следовательно, молярная масса газа равна 71,0 г/моль.

Задачи

276. Вычислите объем газа (н.у.), если при 91 °С и давлении 98 642 Па газ занимает объем 608 см³.

277. Вычислите объем газа (н.у.), если при 23 °С и давлении 134 250 Па газ занимает объем 757 см³.

278. Вычислите объем газа (н.у.), если при 15 °С и давлении 95 976 Па газ занимает объем 912 см³.

279. При 27 °С и давлении 720 мм рт. ст. объем газа равен 5 дм³. Какой объем займет этот газ при 39 °С и давлении 104 кПа?

280. При 7 °С давление газа в закрытом сосуде равно 96,0 кПа. Каким станет давление, если охладить сосуд до –33 °С?

281. Какой объем займет воздух при 0 °С и давлении 93,3 кПа, если при н.у. он занимает объем 773 см³?

282. Какой объем займет кислород при 12 °С и давлении 77,5 кПа, если при н.у. он занимает объем 275 см³?

283. Какой объем займет азот при 110 °С и давлении 45,7 кПа, если при н.у. он занимает объем 185 см³?

284. Масса газа объемом 624 см³ при 17 °С и давлении 104 кПа (780 мм рт. ст.) равна 1,56 г. Вычислите молекулярную массу газа.

285. Какой объем займет воздух массой 1 кг при 17 °С и давлении 101 325 Па?

286. Газометр вместимостью 20 дм³ наполнен газом под давлением 103,3 кПа (774,8 мм рт. ст.) при 17 °С. Плотность этого газа по воздуху равна 0,4. Вычислите массу газа, находящегося в газометре.

287. Вычислите молекулярную массу хлора, если масса хлора объемом 250 см³ при 0 °С и давлении 101 325 Па равна 0,7924 г.

288. Масса колбы вместимостью 750 см³, наполненной при 27 °С кислородом, равна 83,3 г. Масса пустой колбы составляет 82,1 г. Определите давление кислорода в колбе.

289. Вычислите массу воздуха объемом 1 м^3 при $17 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $83,2 \text{ кПа}$ (624 мм рт. ст.).

290. Вычислите, при каком давлении азот массой 5 кг займет объем 50 дм^3 , если температура равна $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

291. В баллоне вместимостью 40 м^3 при давлении 106 640 Па находится диоксид углерода массой 77 кг . Вычислите температуру газа.

292. Баллон вместимостью 20 м^3 содержит кислород массой 30 кг при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Определите давление газа в баллоне.

293. Масса газа объемом 344 см^3 при $42 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 102 908 Па равна $0,865 \text{ г}$. Вычислите молекулярную массу газа.

294. Масса паров метанола объемом $85,5 \text{ см}^3$ при $91 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 102 344 Па составляет $0,0925 \text{ г}$. Вычислите молекулярную массу метанола.

295. Определите объем: а) водорода массой 20 г при $27 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 740 мм рт. ст. ; б) азота массой $0,07 \text{ кг}$ при $21 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 142 кПа .

Тема 9. Химическая термодинамика и термохимия

При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, перестройка электронных структур взаимодействующих частиц. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев этой энергией является теплота. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называют термохимией. Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называют экзотермическими, а те, которые сопровождаются поглощением теплоты, – эндотермическими. Теплоты реакций являются, таким образом, мерой изменения свойств системы, и знание их может иметь большое значение при определении условий протекания тех или иных реакций.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии как проявление более общего закона природы – закона сохранения материи. Теплота Q поглощается системой, идет на изменение ее внутренней энергии ΔU и на совершение работы A :

$$Q = \Delta U + A.$$

Это уравнение является математическим выражением первого закона термодинамики – теплота, подведенная к системе, идет на увеличение внутренней энергии системы и на совершение работы.

Внутренняя энергия системы U – это общий ее запас, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов, внутриядерную энергию и т. д. Внутренняя энергия – полная энергия системы без потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и без кинетической энергии системы как целого. Абсолютное значение внутренней энергии U веществ определить невозможно, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является функцией состояния, т. е. ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где ΔU – изменение внутренней энергии системы при переходе от начального состояния U_1 в конечное U_2 .

Если $U_2 > U_1$, то $\Delta U > 0$. Если $U_2 < U_1$, то $\Delta U < 0$.

Теплота и работа функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы. При химических реакциях A – это работа против внешнего давления:

$$A = P \Delta V,$$

где ΔV – изменение объема системы ($V_2 - V_1$).

Так как большинство химических реакций протекает при постоянном давлении и постоянной температуре, то для изобарно-изотермического процесса ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) теплота:

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V.$$

Сумму $U + PV$ обозначим через H , тогда: $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$.

Величину H называют энтальпией. Таким образом, теплота при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ приобретает свойство функции состояния и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Отсюда теплота реакции в изобарно-изотермическом процессе Q_p равна изменению энтальпии системы ΔH (если единственным видом работы является работа расширения): $Q_p = \Delta H$.

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния; ее изменение (ΔH) определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода. Теплоты химических процессов, протекающих при P , $T = \text{const}$ и V , $T = \text{const}$, называ-

ются тепловыми эффектами. При экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$), а при эндотермических реакциях энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$). В дальнейшем тепловые эффекты выражаются через ΔH .

В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса (1840 г.): тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.

Закон Гесса имеет следствия, которые дают возможность вычислить тепловые эффекты реакций в тех случаях, когда они не могут быть измерены непосредственно.

Тепловой эффект реакции равен разности суммы стандартных энтальпий образования конечных веществ и суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Для этого при стандартных условиях ($T = 298$ К, $P = 101\,325$ Па) вводится понятие стандартной энтальпии образования $\Delta H_{298 \text{ обр}}^0$ – это тепловой эффект реакции образования вещества из простых веществ при стандартных условиях (величина справочная).

$$\Delta H_p^\circ = \sum n_j H_j^\circ(Y_j) - \sum n_i H_i^\circ(X_i).$$

Первый закон термодинамики не указывает, в каком направлении и до какого предела будет протекать тот или иной процесс, связанный с превращением энергии.

Второй закон термодинамики показывает, какие процессы могут протекать самопроизвольно при данных условиях, каков предел такого протекания и какое количество работы может быть получено при этом. Понимание закона требует введения новой термодинамической функции – энтропии S . Ее иногда характеризуют как меру неупорядоченности системы. Формулировка второго закона термодинамики: самопроизвольно могут протекать процессы с увеличением энтропии системы.

Для обратимых процессов, протекающих при постоянной температуре, изменение энтропии равно: $\Delta S = Q / T$. Измеряется изменение энтропии в Дж/(моль·К). Для необратимых процессов $\Delta S > Q / T$.

В изолированных системах самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии, т. е. $\Delta S > 0$. Процессы, для которых $\Delta S < 0$, никогда при постоянной температуре протекать самопроизвольно не могут.

Для изобарно-изотермических процессов в термодинамике введена новая функция состояния G , называемая изобарно-изотермическим потенциалом (или энергия Гиббса). Для всякого изобарно-

изотермического процесса изменение энергии Гиббса определяется уравнением

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

Изменение стандартной энтропии в химической реакции (ΔS°_p) определяется разностью алгебраических сумм стандартных энтропии продуктов реакции Y_j и исходных веществ X_i с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S^\circ_p = \sum n_j S^\circ_j(Y_j) - \sum n_i S^\circ_i(X_i).$$

Изменение энергии Гиббса в результате химической реакции при стандартных условиях вычисляются по уравнению

$$\Delta G^\circ_p = \sum n_j \Delta G^\circ_j(Y_j) - \sum n_i \Delta G^\circ_i(X_i),$$

где $\Delta G^\circ_p(Y_j)$, $\Delta G^\circ_p(X_i)$ – стандартные энергии Гиббса продуктов реакции Y_j и исходных веществ X_i ;

n_j и n_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Если процесс самопроизвольно идет в прямом направлении, то $\Delta G < 0$, в обратном направлении – $\Delta G > 0$, при $\Delta G = 0$ система находится в равновесии.

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 со вторым законом термодинамики самопроизвольно ($\Delta G_p < 0$) протекают все экзотермические реакции ($\Delta H_p < 0$) при любой температуре, если они сопровождаются увеличением энтропии ($\Delta S_p > 0$). Эндотермические реакции ($\Delta H_p > 0$), сопровождающиеся уменьшением энтропии ($\Delta S_p < 0$), не могут протекать самопроизвольно при любой температуре, так как в этих случаях $\Delta G_p > 0$.

Биохимические реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса, называют *экзэргоническими реакциями*, они могут совершаться самопроизвольно. Если в течение экзэргонической реакции энергия Гиббса только понижается, то такая реакция протекает в данных условиях самопроизвольно и необратимо. *Эндэргонические реакции* требуют подвода энергии, так как $\Delta G_p > 0$.

Расчет температуры в состоянии равновесия ведут по формуле

$$T = \Delta H / \Delta S.$$

Примеры решения задач

Пример 6. Определите изменение энтропии (ΔS^0) в стандартных условиях для химической реакции $2\text{C}(\text{графит}) + 3\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{г.})$.

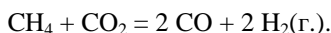
Энтропии веществ, участвующих в химической реакции:

Вещество	S_{298}^0 Дж/(моль·К)
С (графит)	5,74
H ₂ (г.)	130,6
C ₂ H ₆ (г.)	229,5

Решение. Для данной реакции $2\text{C}(\text{графит}) + 3\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{г.})$ изменение энтропии

$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ}_{\text{реакции}} &= \Sigma S^{\circ}_{\text{пр}} - \Sigma S^{\circ}_{\text{исх}} = S^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6) - (2S^{\circ}(\text{C}) + 3 \cdot S^{\circ}(\text{H}_2)) = \\ &= 229,5 - 2 \cdot 5,74 - 3 \cdot 130,6 = -173,78 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}. \end{aligned}$$

Пример 7. Рассчитайте ΔH°_{298} , ΔS°_{298} и ΔG°_{298} для реакции



	CH ₄	CO ₂	2CO	2H ₂ (г.)
ΔH°_{298} кДж/моль	52,28	-393,51	-110,50	0
ΔS°_{298} Дж/моль·К	219,4	213,6	197,4	130,6
ΔG°_{298} кДж/моль	68,12	-394,38	-137,27	0

Возможно ли ее самопроизвольное протекание в прямом направлении при стандартной температуре? Может ли изменение температуры повлиять на направление протекания данного процесса? Если да, то при какой температуре направление протекания реакции изменится?

Решение. Используя следствие из закона Гесса, можно рассчитать

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{\text{реакции}} &= \Sigma n \Delta H^{\circ}_{\text{пр}} - \Sigma n \Delta H^{\circ}_{\text{исх}}, \\ \Delta H^{\circ}_{\text{реакции}} &= (\Delta H^{\circ}(\text{CO}) \cdot 2 + \Delta H^{\circ}(\text{H}_2) \cdot 2) - (\Delta H^{\circ}(\text{CH}_4) + \Delta H^{\circ}(\text{CO}_2)) = \\ &= (-110,50 \cdot 2) + 0 \cdot 2 - (52,28) - (-393,51) = 120,23 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Так как $\Delta H^{\circ}_{\text{реакции}} > 0$, значит, прямая реакция эндотермическая:

$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ}_{\text{реакции}} &= (S^{\circ}(\text{CO}) \cdot 2 + S^{\circ}(\text{H}_2) \cdot 2) - (S^{\circ}(\text{CH}_4) + S^{\circ}(\text{CO}_2)) = \\ &= 197,4 \cdot 2 + 130,6 \cdot 2 - 219,4 - 213,6 = 223,0 \text{ Дж/К}; \\ \Delta G^{\circ}_{\text{реакции}} &= (\Delta G^{\circ}(\text{CO}) \cdot 2 + \Delta G^{\circ}(\text{H}_2) \cdot 2) - (\Delta G^{\circ}(\text{CH}_4) + \Delta G^{\circ}(\text{CO}_2)) = \\ &= (-137,27) \cdot 2 + 0 \cdot 2 - 68,12 - (-394,38) = 51,72 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Так как $\Delta G^{\circ}_{298} > 0$, реакция самопроизвольно не протекает в прямом направлении при стандартной температуре.

Анализируя соотношение энтальпийного и энтропийного факторов при стандартных условиях для данной реакции: $\Delta H^{\circ}_{298} > 0$ и $\Delta S^{\circ}_{298} > 0$,

можно сказать, что реакция возможна только при изменении температуры: $\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H - T \cdot \Delta S$, при равновесии $\Delta G^{\circ}_{298} = 0$;

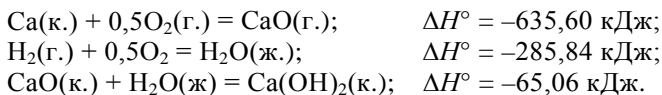
$$\Delta H - T \cdot \Delta S = 0, \text{ следовательно, } T = \Delta H / \Delta S = 120,23/223 \cdot 10^{-3} = 539,15 \text{ К.}$$

Таким образом, протекание реакции в прямом направлении возможно при температуре выше 539,15 К.

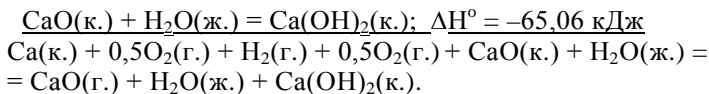
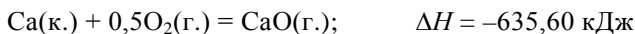
Пример 8. В каком состоянии энтропия 1 моль вещества больше: в кристаллическом или в парообразном при той же температуре?

Решение. Энтропия есть мера неупорядоченности состояния вещества. В кристалле частицы (атомы, ионы) расположены упорядоченно и могут находиться лишь в определенных точках пространства, а для газа таких ограничений нет. Объем 1 моль газа гораздо больше, чем объем 1 моль кристаллического вещества; возможность хаотичного движения молекул газа больше. А так как энтропию можно рассматривать как количественную меру хаотичности атомно-молекулярной структуры вещества, то энтропия 1 моль паров вещества больше энтропии его кристаллов при одинаковой температуре.

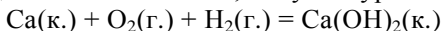
Пример 9. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования гидроксида кальция? Вычислите теплоту образования гидроксида кальция исходя из следующих термохимических уравнений:



Решение. Энтальпия (ΔH) – это термодинамическая функция, которая характеризует энергетическое состояние системы при изобарно-изотермических условиях. $\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}}$. Применив закон Гесса, вычислим теплоту образования гидроксида кальция исходя из следующих термохимических уравнений:

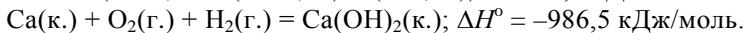


Сократив одинаковые значения, получим уравнение



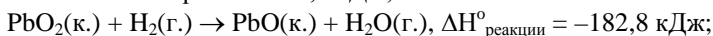
и рассчитаем количество теплоты

$$(-635,60 + (-285,84) + (-65,06)) = -986,5 \text{ кДж.}$$



Пример 10. Определите стандартную теплоту образования (ΔH°) PbO_2 по уравнению $\text{PbO}_2(\text{к.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{PbO}(\text{к.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.})$, если $\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = -182,8 \text{ кДж}$; $\Delta H^\circ(\text{PbO}) = -218 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}_\text{г}) = -242 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Для данной реакции $\text{PbO}_2(\text{к.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{PbO}(\text{к.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ изменение энтальпии равно $-182,8 \text{ кДж}$;



$$\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = \sum H^\circ_{\text{пр}} - \sum H^\circ_{\text{исх}};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = (\Delta H^\circ(\text{PbO}) + \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O})) - (\Delta H^\circ(\text{PbO}_2) + \Delta H^\circ(\text{H}_2)).$$

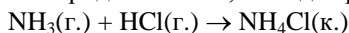
Подставим известные значения и определим стандартную теплоту образования (ΔH°) PbO_2 :

$$-182,8 = (-218 - 242) - (\Delta H^\circ(\text{PbO}_2) + 0);$$

$$\Delta H^\circ(\text{PbO}_2) = -277,2 \text{ кДж/моль.}$$

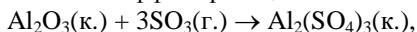
Задачи

296. Вычислите ΔH° хлорида аммония, если для реакции



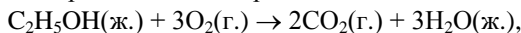
$\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = -176,93 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^\circ(\text{NH}_3) = -46,19 \text{ кДж/моль}$;
 $\Delta H^\circ(\text{HCl}) = -92,3 \text{ кДж/моль}$.

297. Вычислите тепловой эффект реакции



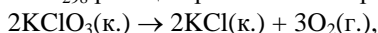
если $\Delta H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1675 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^\circ(\text{SO}_3) = -395 \text{ кДж/моль}$;
 $\Delta H^\circ(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = -3434 \text{ кДж/моль}$.

298. В каком направлении идет процесс



если $\Delta G^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -174,77 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G^\circ(\text{CO}_2) = -394,38 \text{ кДж/моль}$;
 $\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -237,5 \text{ кДж/моль}$?

299. Рассчитайте ΔS°_{298} реакции разложения бертолетовой соли

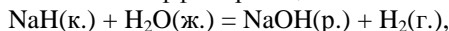


если $S^\circ(\text{KClO}_3) = 142,97 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$; $S^\circ(\text{KCl}) = 82,68 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$;
 $S^\circ(\text{O}_2) = 205,03 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.

300. Вычислите ΔG° системы $C_2H_4(г.) + H_2O(ж.) \rightarrow C_2H_5OH(ж.)$, если $\Delta G^\circ(C_2H_4) = 68,12$ кДж/моль; $\Delta G^\circ(H_2O(ж.)) = -237,5$ кДж/моль; $\Delta G^\circ(C_2H_5OH) = -174,77$ кДж/моль.

301. Рассчитайте ΔG° реакции $N_2(г.) + 2H_2O(ж.) \rightarrow NH_4NO_2(к.)$ и сделайте вывод о возможности ее протекания, если $\Delta G^\circ(NH_4NO_2) = -115,94$ кДж/моль; $\Delta G^\circ(H_2O(ж.)) = -237,5$ кДж/моль.

302. Определите тепловой эффект реакции



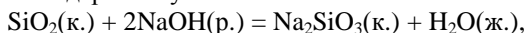
если $\Delta H^\circ_{298}(NaH)(к.) = -56,94$ кДж/моль; $\Delta H^\circ_{298}(NaOH)(р.) = -469,47$ кДж/моль, $\Delta H^\circ_{298}(H_2O)(ж.) = -286$ кДж/моль.

303. Используя значения ΔG°_{290} соединений, участвующих в реакции



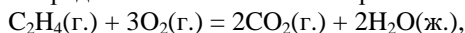
определите, возможна ли эта реакция, если $\Delta G^\circ_{298}C_6H_5-NH_2(ж.) = 153,22$ кДж/моль; $\Delta G^\circ_{298}C_6H_6 = 124,5$ кДж/моль.

304. В каком направлении пойдет реакция, если реагирующие вещества взяты в стандартных условиях:



$\Delta G^\circ_{298}SiO_2(к.) = -803,75$ кДж/моль; $\Delta G^\circ_{298}NaOH(р.) = -419,5$ кДж/моль; $\Delta G^\circ_{298}Na_2SiO_3(к.) = -1427,8$ кДж/моль; $\Delta G^\circ_{298}H_2O(ж.) = -237,5$ кДж/моль?

305. На основании ΔH°_{298} и ΔS°_{298} соответствующих веществ вычислите ΔG°_{298} и определите возможность ее протекания:



значение ΔH°_{298} (кДж/моль) для $C_2H_4 = 52,28$; $CO_2 = -393,51$; $H_2O(ж.) = -285,84$. Значение ΔS°_{298} (Дж/(моль·К)) для $O_2 = 205,03$; $C_2H_4 = 219,4$; $CO_2 = 213,6$; $H_2O(ж.) = 69,96$.

Тема 10. Свойства растворов

Для количественного описания свойств растворов используют модель идеального раствора, в котором нет химического взаимодействия между компонентами, и каждый компонент ведет себя независимо от других. Свойства растворов при данных условиях определяются только количеством растворенного вещества.

Коллигативные свойства – это свойства вещества, которые не зависят от природы, а зависят только от концентрации веществ (частиц) в растворе. Из реальных растворов только разбавленные растворы не

электролитов по своим свойствам приближаются к идеальным. Зависимость коллигативных свойств растворов от концентрации растворенного вещества определяются законами Ф. Рауля.

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества (первый закон Рауля):

При постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором нелетучего вещества равно молярной доле растворенного вещества:

$$(p^\circ - p)/p^\circ = n/(n + N),$$

где p° и p – давление насыщенного пара растворителя над растворителем и раствором соответственно;

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:

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = i \frac{n}{n + N},$$

причем $i > 1$ для электролитов; $i = 1$ для неэлектролитов и $i < 1$ 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.

Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и парообразном. Между этими состояниями наблюдаются сложные фазовые равновесия, которые включают обратимые взаимные превращения. Положения этих фазовых равновесий зависят от температуры и внешнего давления. Переходы жидкости в другие фазовые состояния (парообразное и твердое) характеризуются соответственно температурами кипения и плавления. Растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

Следствием снижения давления насыщенного пара растворителя над раствором является повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворите-

лем. Для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения ($t_{\text{кип}}$) и понижение температуры замерзания ($t_{\text{зам}}$) пропорционально числу молей растворенного вещества n (моляльной концентрации раствора b или C_m).

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 закон: 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.

Из уравнения Рауля следует, что определение молярной массы растворенного вещества (неэлектролита) сводится к определению $t_{\text{зам}}$. Формула $\Delta t = t_0 - t_{\text{зам. р}} = K \cdot C_m(b) = K \cdot m_b \cdot 1000/M_b \cdot m_0$, где t_0 – температура замерзания чистого растворителя; $t_{\text{зам. р}}$ – температура замерзания раствора; $C_m(b)$ – моляльность растворенного вещества; m_b – масса растворенного вещества; M_b – молярная масса растворенного вещества; m_0 – масса растворителя; K – криоскопическая постоянная (коэффициент для воды $K = 1,86$).

Уравнение второго закона Рауля используется для расчета молярных масс неэлектролитов. Практическое применение уравнения заключается в расчете состава антифризов – незамерзающих жидкостей, используемых в радиаторах автомобилей в зимних условиях. Например, такой антифриз, как 55%-ный раствор этиленгликоля, в воде не замерзает даже при температуре -40 °С.

Изотонический коэффициент Вант-Гоффа показывает, во сколько раз общее число частиц в растворе (ионов и недиссоциированных молекул) больше первоначального числа молекул электролита, внесенного в раствор. Изотонический коэффициент i рассчитывают по формуле

$$i = \frac{\Delta T_{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{теор}}},$$

где $\Delta T_{\text{эксп}}$ – понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения раствора, полученное экспериментально, т. е. опытным путем;

$\Delta T_{\text{теор}}$ – то же, полученное теоретически, т. е. расчетным путем.

Зная величину изотонического коэффициента i , можно вычислить степень электролитической диссоциации слабого электролита (α):

$$i = 1 + \alpha(\alpha - 1) \text{ или } \alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

где n – число ионов, на которое диссоциирует электролит. Для бинарного электролита: $\alpha = i - 1$.

Зная понижение температуры замерзания растворов, можно рассчитать также и их осмотическое давление.

Осмоз – явление односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку. Для количественной характеристики осмотических свойств растворов по отношению к чистому растворителю вводится понятие об осмотическом давлении, равном силе, приходящейся на единицу поверхности и заставляющей проникать молекулы растворителя через полупроницаемую перегородку. Для разбавленных растворов неэлектролитов зависимость осмотического давления от температуры и концентрации выражается законом Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм}} = C_M RT,$$

где C_M – молярная концентрация раствора неэлектролита, моль/дм³;

R – газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К;

T – температура, К.

Это уравнение используется для определения молярной концентрации и молярной массы веществ.

Примеры решения задач

Пример 11. При 65 °С давление воды равно $2,5 \cdot 10^4$ Па. Вычислите давление насыщенного пара над 5%-ным раствором карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при той же температуре.

Решение. $M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 60$ г/моль. В 100 г раствора содержится 5 г мочевины и 95 г воды.

Химическое количество мочевины составляет $n_1 = m/M = 0,5/60 = 0,083$ моль. Количество воды $n_2 = 95/18 = 5,27$ моль. Находим мольную долю растворителя в растворе: $\chi = n_1 / (n_1 + n_2) = 0,958$.

Следовательно, $P_1 = 0,958 \cdot 2,5 \cdot 10^4$ Па = 24,6 кПа.

Пример 12. Вычислите молярную массу глицерина, зная, что раствор, содержащий 11,04 г глицерина в 800 г воды, кристаллизуется при $-0,279$ °С.

Решение. Температура кристаллизации чистой воды 0 °С, следовательно, согласно закону Рауля понижение температуры кристаллизации $\Delta t = 0 - (-0,279) = 0,279$.

Выразим молярную массу $\Delta t = K \cdot m_B \cdot 1000/M_B \cdot m_0$.

$$M = 1,86 \cdot 11,04 \cdot 1000 / 0,279 \cdot 800 = 92 \text{ г/моль.}$$

Пример 13. Вычислите осмотическое давление раствора, содержащего 16 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 350 г воды при 20 °С. Плотность раствора считать равной единице.

Решение. Осмотическое давление зависит от молярной концентрации раствора. Рассчитаем C_M данного раствора.

$$M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 12 \cdot 12 + 22 \cdot 1 + 11 \cdot 16 = 342 \text{ г/моль.}$$

Плотность раствора по условию равна единице, следовательно, объем $V = 0,366 \text{ дм}^3$. Отсюда молярная концентрация $C_M = 16 / 342 \times 0,366 = 0,136 \text{ М}$.

Вычисляем осмотическое давление:

$$P_{\text{осм}} = C_M RT = 0,136 \cdot 8,31 \cdot 293 = 331,13 \text{ кПа.}$$

Пример 14. При 25 °С осмотическое давление раствора, содержащего 2,80 г высокомолекулярного соединения в 200 мл раствора, равно 0,7 кПа. Найти молярную массу растворенного вещества.

Решение. Из уравнения $P_{\text{осм}} = 1000 \frac{m}{MV} RT$ найдем молярную массу вещества:

$$M = \frac{1000 \cdot mRT}{pV} = \frac{1000 \cdot 2,8 \cdot 8,31 \cdot 298}{700 \cdot 0,2} = 4,95 \cdot 10^4 \text{ г/моль.}$$

Относительная молекулярная масса высокомолекулярного вещества равна $4,95 \cdot 10^4 \text{ г/моль}$.

Пример 15. Определите температуру кипения и замерзания 10%-ного раствора глюкозы.

Решение. $M(C_6H_{12}O_6) = 180 \text{ г/моль}$. В 10%-ном растворе на 10 г глюкозы приходится 90 г воды. $K(H_2O) = 1,86^\circ$, $E(H_2O) = 52^\circ$. Используя эти данные, рассчитаем $\Delta t_{\text{зам}}$ и $\Delta t_{\text{кип}}$:

$$\Delta t_{\text{зам}} = 1,86 \frac{10 \cdot 1000}{90 \cdot 180} = 1,15 \text{ }^\circ\text{С,}$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = 0,52 \frac{10 \cdot 1000}{90 \cdot 180} = 0,32 \text{ }^\circ\text{С.}$$

Пример 16. Сколько граммов мочевины $(NH_2)_2CO$ следует растворить в 250 г воды, чтобы температура кипения повысилась на 0,26 °С? Эбуллиоскопическая константа воды – 0,52°.

Решение. Растворы замерзают при более низкой температуре и закипают при более высокой, чем чистый растворитель. Повышение

температуры кипения раствора пропорционально его моляльной концентрации: $\Delta t_{\text{зам(кип)}} = K(E) \cdot C_m$, где K – криоскопическая постоянная растворителя; C_m – моляльная концентрация раствора, моль/1000 г растворителя.

$$M((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 60 \text{ г/моль.}$$

Согласно закону Рауля $\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot m \cdot 1000 / ((M((\text{NH}_2)_2\text{CO}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})))$:

$$0,26 = 0,52 \cdot m((\text{NH}_2)_2\text{CO}) \cdot 1000 / 60 \cdot 250;$$

$$m((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 7,5 \text{ г.}$$

Пример 17. Выразите состав 20%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,140 \text{ г/см}^3$) в мольных долях, рассчитайте моляльную и молярную концентрацию эквивалента.

Решение. Дано: $\omega = 20 \%$; $\rho = 1,140 \text{ г/см}^3$; $V = 1 \text{ дм}^3$; $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$; $M(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 49 \text{ г/моль}$.

1. Найдем массу 20%-ного раствора:

$$m = \rho \cdot V = 1,140 \cdot 1000 = 1140 \text{ г.}$$

2. Найдем массу и число моль кислоты:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{р-ра}) \cdot \omega = 1140 \cdot 0,2 = 228 \text{ г;}$$

$$n = m/M = 228/98 = 2,33 \text{ моль.}$$

3. Найдем массу и число моль воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1140 - 280 = 912 \text{ г; } n = 912/18 = 50,67 \text{ моль.}$$

4. Найдем молярную долю χ :

$$\chi(x) = n(x)/\Sigma n_i \quad \chi(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,33/53 = 0,044.$$

5. Найдем молярную концентрацию:

$$C(x) = n(x)/V(\text{р-ра}), \text{ т. е. } C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,33/1 \text{ дм}^3 = 2,33 \text{ моль/дм}^3.$$

6. Найдем молярную концентрацию эквивалента

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

подставив в нее значение величин:

$$C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 2,33/1 \text{ дм}^3 = 4,66 \text{ моль/дм}^3.$$

7. Найдем моляльность раствора:

$$b(x) = n(x)/m(\text{р-ля}) \quad b(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,33 \cdot 1000/912 = \\ = 2,55 \text{ моль/1000 г р-ля.}$$

8. Найдем объем заданного раствора, необходимого для приготовления 500 см^3 $0,1 \text{ М}$ раствора:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C \cdot M \cdot V = 0,1 \cdot 98 \cdot 0,5 = 4,9 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

$$m(\text{р-ра}) = 4,9/0,2 = 24,5 \text{ г} \quad V = m/\rho = 24,5/1,140 = 21,5 \text{ см}^3.$$

Обменные реакции между растворами электролитов практически необратимы и идут до конца в тех случаях, когда продуктами реакции являются малорастворимые, малодиссоциирующие, газообразные или

комплексные соединения. При записи уравнений обменных реакций в молекулярно-ионной форме нужно помнить о том, что малодиссоциированные, малорастворимые и газообразные вещества записывают в виде молекул, а сильные электролиты – в виде ионов, на которые они диссоциируют.

Гидролизом соли называется взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, сопровождающееся изменением pH раствора. Гидролиз может происходить в том случае, когда при взаимодействии ионов соли с ионами воды образуются слабые электролиты. Таким образом гидролизуются могут соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или катионы слабого основания, так как только такие ионы могут образовывать малодиссоциирующие соединения. 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 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, например NaCl .

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.

Показателем глубины протекания гидролиза является степень гидролиза β , представляющая собой отношение концентрации гидролизованых молекул $C_{\text{гидр}}$ к исходной концентрации растворенных молекул электролита: $\beta = C_{\text{гидр}} / C$.

Как правило, степень гидролиза имеет небольшие значения. Например, в 0,1 н. растворе хлорида аммония она составляет при 298 К лишь 10^{-4} . Объясняется это тем, что один из участников гидролиза – вода является очень слабым электролитом. Поэтому положение равновесия реакции гидролиза сильно смещено в сторону исходных веществ. Константа гидролиза определяется из соотношения

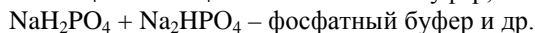
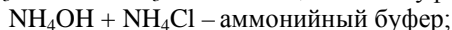
$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис}}},$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – константа воды;

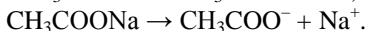
$K_{\text{дис}}$ – константа диссоциации слабого электролита, образующего соль.

Связь между константой и степенью гидролиза выражается соотношением $\beta = \sqrt{\frac{K_r}{C_m}}$, из которого следует, что при разбавлении раствора гидролизующейся соли степень ее гидролиза возрастает. Возрастание степени гидролиза наблюдается и при увеличении температуры, так как при этом возрастает константа воды.

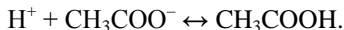
Растворы, pH которых относительно мало изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или основания, называются *буферными*. На практике применяются буферные растворы:



Они 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 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Рассмотрим процессы диссоциации в растворе слабой кислоты и ее соли:



При добавлении кислоты в раствор ее ионы водорода связываются в слабую кислоту



При добавлении основания в раствор гидроксид-ион связывается в слабый электролит (H_2O)



Образование слабых электролитов при добавлении в буферный раствор кислоты или основания и обуславливает устойчивость pH.

Константа диссоциации кислоты равна

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\text{или } \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_d / [\text{H}^+].$$

Прологарифмировав это уравнение, получаем

$$\text{pH} = \text{p}K_d + \lg\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right).$$

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 $C_{\text{кислоты}}$ примерно равна исходной концентрации кислоты, т. е.:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = C_{\text{соли}} / C_{\text{кислоты}}.$$

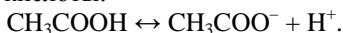
Соответственно $\text{pH} = \text{p}K_d + \lg(C_{\text{соли}} / C_{\text{кислоты}})$.

Рассчитаем pH рассмотренного раствора, в котором

$$C_{\text{соли}} = C_{\text{кислоты}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3.$$

В этом случае $pH = pK_a = 4,75$.

Показатели реакции среды ацетатного буферного раствора определяется содержанием кислоты:



Из приведенных уравнений видно, что концентрация ионов водорода будет полностью зависеть от степени диссоциации молекул уксусной кислоты. Константа диссоциации CH_3COOH выразится так:

$$K_k = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \text{ или } [\text{H}^+] = K_k \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Слабая диссоциация CH_3COOH будет еще более подавлена присутствием одноименных ионов CH_3COO^- , и практически концентрация недиссоциированных молекул CH_3COOH может быть принята равной единице. Если в этот раствор добавить HCl концентрации 10^{-2} моль/дм³, 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/дм³, а концентрация кислоты увеличится на 10^{-2} моль/дм³. Согласно уравнению pH раствора будет равен 4,63. Как видно, pH изменился незначительно (на 0,08 единицы). Если бы это количество HCl добавить в дистиллированную воду, то ее pH изменился бы от 7 до 2 (на 5 единиц).

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{кислоты}]}{[\text{соли}]} \text{ или } C(\text{H}^+) = K \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}.$$

Для аммонийного буфера расчетные формулы будут иметь несколько иной вид, так как в этом случае в растворе будут присутствовать не водородные ионы, а гидроксидные:

$$[\text{OH}^-] = K \frac{[\text{основания}]}{[\text{соли}]} \text{ или } C(\text{OH}^-) = K \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{соли}}}.$$

Буферная система поддерживает pH в заданном пределе только при условии, что количество прибавляемых 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 дм³ буферного раствора, чтобы изменить значение pH на единицу. Буферную емкость рассчитывают по уравнению:

$$B = \frac{C_{\text{экв}} \cdot V}{V_{\text{буф}}},$$

где B – буферная емкость, моль/дм³;

$C_{\text{экв}}$ – молярная концентрация эквивалента раствора электролита, моль/дм³;

V – объем раствора электролита, см³;

$V_{\text{буф}}$ – объем буферного раствора, см³.

Буферная емкость зависит от концентрации компонентов буферного раствора и от соотношения между этими компонентами. С увеличением концентраций компонентов буферного раствора буферная емкость возрастает. Максимальное буферное действие проявляется в случае, если компоненты присутствуют в растворе в эквивалентных количествах.

Буферирование играет важную роль в природе и технике. В организме человека рН меняется очень незначительно вследствие буферных свойств растворов во всех системах. Мало изменяется рН морской воды (рН 8,0). При проведении многих технологических процессов рН среды поддерживают постоянным с помощью буферных систем.

Таким образом, в воде происходит ее диссоциация (самоионизация) с образованием ионов водорода и гидроксида. При постоянной температуре произведение активностей ионов водорода и гидроксида является величиной постоянной. Важное значение для многих биологических и технологических процессов имеет водородный показатель среды. Его можно рассчитать, а также определить с помощью индикаторов и приборов. Значение рН можно поддерживать на практически постоянном уровне путем применения буферных смесей.

Ввиду особой важности гидролиза солей в регулировании биологических процессов следует четко отработать навыки написания уравнений гидролиза.

Примеры решения задач

Пример 18. Вычислите рН буферного раствора, состоящего из 80 см³ 0,15 М раствора CH₃COOH и 20 см³ 0,1 М раствора CH₃COONa. Константа электролитической диссоциации уксусной кислоты равна $1,85 \cdot 10^{-5}$.

Решение. По уравнению буферной смеси концентрация водородных ионов в буферном растворе определяется как

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}$$

или в других обозначениях

$$C(\text{H}^+) = K \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}},$$

где $C_{\text{кислоты}}$ – концентрация кислоты;

$C_{\text{соли}}$ – концентрация соли в приготовленной буферной смеси.

Концентрация кислоты и соли в смеси может быть рассчитана по данным задачи:

$$C_{\text{кислоты}} = \frac{80 \cdot 0,15}{20 + 80} = 0,12; \quad C_{\text{соли}} = \frac{20 \cdot 0,1}{20 + 80} = 0,02 \text{ моль/дм}^3,$$

где 80 и 20 – объемы кислоты и соли, взятые для приготовления буферного раствора, см³; 20 + 80 – общий объем раствора.

Полученные величины подставляются в уравнение буферной смеси:

$$C(\text{H}^+) = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,12}{0,02} = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

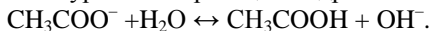
Далее находим величину рН: $\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+)$;

$$\text{pH} = -\lg(1,11 \cdot 10^{-4}),$$

$$\text{pH} = -(\lg 1,11 - 4 \lg 10) = 4 - 0,045 = 3,955; \text{pH } 3,955.$$

Пример 19. Вычислите степень гидролиза ацетата калия в 0,1 М растворе и рН раствора.

Решение. Запишем уравнение реакции гидролиза:



Для вычисления степени гидролиза найдем константу гидролиза.

Для этого воспользуемся значением константы диссоциации уксусной кислоты $1,8 \cdot 10^{-5}$

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис}}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10}.$$

Теперь найдем степень гидролиза:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{г}}}{C_{\text{м}}}} = \sqrt{\frac{5,56 \cdot 10^{-10}}{10^{-10}}} = 7,5 \cdot 10^{-5}.$$

Для вычисления рН следует принять во внимание, что в результате гидролиза каждого аниона CH_3COO^- образуется один гидроксид-ион. Если исходная концентрация гидролизующихся ионов $C_{\text{м}}$ моль/дм³, а

степень гидролиза равна β , то при гидролизе образовалось $\beta \cdot C_M$ моль/дм³ ионов OH^- .

Таким образом, $C_{\text{OH}^-} = \beta \cdot C_M = 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 7,5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

Следовательно, $\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg(7,5 \cdot 10^{-6}) = -(-5,12) = 5,12$.

Отсюда $\text{pH} = \text{p}K - \text{pOH} = 14 - 5,12 = 8,88$.

Пример 20. Формиатный буферный раствор имеет $\text{pH} = 2,75$. Рассчитайте соотношение концентраций муравьиной кислоты и формиата натрия в этом растворе. $K_{\text{д}(\text{НСООН})} = 1,77 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Найдем концентрацию ионов водорода: $\text{pH} = 2,75$; $[\text{H}^+] = 10^{-2,75} = 10^{-3} \cdot 10^{0,25} = 1,77 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Из формулы следует, что

$$C_{\text{к}} / C_{\text{с}} = [\text{H}^+] / K_{\text{к}} = 1,77 \cdot 10^{-3} / 1,77 \cdot 10^{-4} = 10 : 1.$$

Пример 21. Вычислите водородный показатель pH раствора гидроксида калия, имеющего концентрацию $4,2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Решение. Концентрация гидроксид-ионов в растворе равна концентрации KOH , так как имеет место полная диссоциация соединения.

$$C_{\text{OH}^-} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Исходя из ионного произведения воды находим концентрацию ионов водорода: $10^{-14} / 4,2 \cdot 10^{-3} = 0,24 \cdot 10^{-11}$ моль/дм³. Водородный показатель раствора KOH $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(0,24 \cdot 10^{-11}) = 11,62$.

Пример 22. Чему равна концентрация гидроксид-ионов в растворе, pH которого равен 10,80?

Решение. Из соотношения $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ находим $\text{pOH} = 14 - 10,80 = 3,20$. Отсюда $-\lg C_{\text{OH}^-} = 3,20$, или $\lg C_{\text{OH}^-} = -3,20$. Этому значению логарифма соответствует значение $C_{\text{OH}^-} = 6,31 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Пример 23. Вычислите pH , если концентрация H^+ равна 10^{-4} моль/дм³.

Решение. Находим величину pH : $\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+)$; $\text{pH} = -\lg(10^{-4})$; $\text{pH} = 4$.

Пример 24. Определите концентрацию НСO_3^- и CO_3^{2-} в 0,01 М растворе угольной кислоты, если pH этого раствора равен 4,18.

Решение. Найдем концентрацию ионов водорода в растворе

$$-\lg C_{\text{H}^+} = 4,18 \quad \lg C_{\text{H}^+} = -4,18 \quad C_{\text{H}^+} = 6,61 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Запишем выражение для константы диссоциации угольной кислоты по первой ступени:

$$K_1 = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{НСO}_3^-}}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 4,45 \cdot 10^{-7}.$$

Подставив значения концентраций ионов водорода и угольной кислоты в уравнение, находим:

$$\text{CHCO}_3^- = 4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-2} / (6,61 \cdot 10^{-5}) = 6,73 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

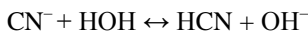
Константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени

$$K_2 = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{HCO}_3^-}} = 4,69 \cdot 10^{-11}.$$

Отсюда $C_{\text{CO}_3^{2-}} = 4,69 \cdot 10^{-11} \cdot 6,73 \cdot 10^{-5} / (6,61 \cdot 10^{-5}) = 4,8 \times 10^{-11}$ моль/дм³.

Пример 25. Вычислите константу гидролиза ($K_{\text{Г}}$), степень гидролиза (β), pH раствора цианида натрия KCN с молярной концентрацией 0,02 М.

Решение. Соль KCN образована сильным основанием и слабой кислотой, следовательно, гидролиз соли идет по аниону, среда щелочная:



Найдем константу гидролиза:

$$K_{\text{Г}} = 10^{-14} / K_{\text{кислоты}} = 10^{-14} / 4,3 \cdot 10^{-7} = 2,3 \cdot 10^{-8}.$$

Зная константу гидролиза, рассчитаем степень гидролиза β и концентрацию гидроксид-ионов $C(\text{OH}^-)$:

$$K_{\text{Г}} = \beta^2 \cdot C_{\text{с}},$$

$$\text{отсюда } \beta = \sqrt{\frac{K_{\text{Г}}}{C_{\text{с}}}} = \sqrt{\frac{2,3 \cdot 10^{-8}}{0,02}} = 1,07 \cdot 10^{-3};$$

$$C(\text{OH}^-) = \beta \cdot C_{\text{с}} = 1,07 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02 = 2,14 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Вычислим pOH и pH:

$$\text{pOH} = -\lg C(\text{OH}^-) = -\lg(2,14 \cdot 10^{-5}) = 4,67,$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,67 = 9,33.$$

pH 9,33, что больше 7, следовательно, среда щелочная.

Задачи

306. При 293 К давление насыщенного пара над водой равно 2,34 кПа. Сколько граммов глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ надо растворить в 180 г воды, чтобы получить давление пара на 133,3 Па меньше?

307. Объясните, используя принцип Ле-Шателье, причину уменьшения давления пара над раствором нелетучего вещества по сравнению с давлением над чистым растворителем.

308. Сколько молей неэлектролита должен содержать 1 дм³ раствора, чтобы его осмотическое давление при 25 °С было равно 2,47 кПа.

309. Давление пара над раствором 10,5 г неэлектролита в 200 г ацетона равно 21854,4 Па. Давление пара ацетона (СН₃)₂СО при этой температуре 23939,35 Па. Найдите молекулярную массу неэлектролита.

310. Давление пара воды при 50 °С равно 12334 Па. Вычислите давление пара раствора, содержащего 50 г этиленгликоля С₂Н₄(ОН)₂ в 900 г воды.

311. В 100 г воды содержится 4,57 г сахарозы С₁₂Н₂₂О₁₁. Найти: а) осмотическое давление при 293 К; б) температуру кристаллизации раствора; в) температуру кипения раствора; г) давление насыщенного пара над раствором при 293 К давлении насыщенного пара над водой 2,337 кПа. Плотность раствора принять равной плотности воды. $E = 0,52$; $K = 1,86$.

312. Раствор, содержащий 7,252 г глюкозы в 200 г воды, замерзает при -0,374 °С. Определите молярную массу глюкозы и осмотическое давление ее раствора при 20 °С.

313. При какой примерно температуре будет замерзать 48%-ный водный раствор этилового спирта?

314. Определите молярную массу спирта, если его водный раствор, содержащий 0,874 г спирта в 100 г воды, замерзает при -0,354 °С.

315. Осмотическое давление раствора, содержащего в 1 дм³ 3,1 г анилина при 21 °С, равно $8,104 \cdot 10^4$ Па. Определите молярную массу анилина.

316. Вычислите осмотическое давление раствора, содержащего 8 г сахарозы в 125 г Н₂О при 20 °С. Плотность раствора считать равной 1 г/см³.

317. Для приготовления антифриза на 30 дм³ воды взяли 9 дм³ глицерина ($\rho = 1,26$ г/см³). Определите температуру замерзания приготовленного антифриза.

318. Раствор сахара (молекулярная масса 342), содержащий 0,6844 г на 100 г воды, замерзает при -0,0374 °С. Вычислите температуру замерзания раствора 1,5876 г сахара в 125 г воды.

319. В каком соотношении должны находиться массы воды и этанола, чтобы при их смешивании получить раствор, кристаллизующийся при -20 °С?

320. В радиатор автомобиля налили 9 дм^3 воды и 2 дм^3 метанола ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$). При какой температуре можно оставить после этого автомобиль на открытом воздухе, не опасаясь, что вода в радиаторе замерзнет?

321. Определите, из скольких атомов состоит молекула серы, если температура кипения раствора $4,455 \text{ г}$ серы в 50 г бензола на $0,891 \text{ }^\circ\text{C}$ выше температуры кипения чистого бензола.

322. Объясните, почему только что кипевшая вода замерзает при более высокой температуре, чем некипяченая.

323. Как соотносятся температуры кристаллизации растворов глюкозы (t_1 ; $M = 180$) и альбумина (t_2 ; $M = 68\ 000$), если массовая доля этих веществ равна $0,1 \%$? а) $t_1 > t_2$; б) $t_1 = t_2$; в) $t_1 < t_2$?

324. В 200 г воды растворено: 1) 31 г карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; 2) 90 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Будет ли температура кипения этих растворов одинакова?

325. При какой температуре будет замерзать раствор, содержащий в 4 л воды 500 г этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$?

326. Раствор, состоящий из $9,2 \text{ г}$ иода и 100 г метанола, закипает при $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Сколько атомов входит в состав молекулы иода, находящегося в растворенном состоянии? Температура кипения спирта $64,7 \text{ }^\circ\text{C}$.

327. Рассчитайте молекулярную массу камфары, если понижение температуры замерзания раствора $0,052 \text{ г}$ камфары в 26 г бензола равно $0,0670$.

328. В $300 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$ растворено 200 г H_3PO_4 ($\rho = 1,25 \text{ г/см}^3$). Выразите состав образовавшегося раствора в %, молярных долях. Найдите молярную и молярную концентрации, молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить из этой кислоты $0,25 \text{ дм}^3$ раствора $C_{\text{экв}} 0,01 \text{ моль/дм}^3$ и рассчитать его титр?

329. Выразите состав 52% -ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$) в молярных долях. Найдите молярную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить 3 дм^3 раствора $C_{\text{экв}} 0,1 \text{ моль/дм}^3$ этой кислоты и рассчитать его титр?

330. Выразите состав 96% -ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) в молярных долях. Найдите молярную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить из этой кислоты 5 дм^3 раствора $C_{\text{экв}} 0,05 \text{ моль/дм}^3$ и рассчитать его титр?

331. Выразите состав 24% -ного раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$) в молярных долях. Найдите молярную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить из этой кислоты 200 см^3 раствора $C_{\text{экв}} 0,5 \text{ моль/дм}^3$ и рассчитать его титр?

332. Выразите состав 20%-ного раствора KOH ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) в молярных долях. Найдите моляльную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить 2 дм^3 раствора $C_{\text{экв}} 0,01 \text{ моль/дм}^3$ этой щелочи и рассчитать его титр?

333. В 0,168 дм^3 воды растворили 44,8 $\text{дм}^3 \text{ NH}_3$ ($\rho = 0,93 \text{ г/см}^3$). Выразите состав образовавшегося раствора в процентах и молярных долях. Найдите моляльную и молярную концентрации, молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить из этого раствора 1 дм^3 раствора $C_{\text{экв}} 0,1 \text{ моль/дм}^3$ и рассчитать его титр?

334. Выразите состав 25%-ного раствора аммиака ($\rho = 0,907 \text{ г/см}^3$) в молярных долях. Найдите моляльную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить 10 дм^3 раствора $C_{\text{экв}} 0,05 \text{ моль/дм}^3$ этого аммиака и рассчитать его титр?

335. Выразите состав 60%-ного раствора HClO_4 ($\rho = 1,54 \text{ г/см}^3$) в молярных долях. Найдите моляльную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить 2 дм^3 раствора $C_{\text{экв}} 0,5 \text{ моль/дм}^3$ этой кислоты и рассчитать его титр?

336. В 635 см^3 воды растворили 22,4 дм^3 хлороводорода ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$). Выразите состав этого раствора в процентах и молярных долях. Найдите моляльную и молярную концентрации, молярную концентрацию эквивалента раствора. Как приготовить из этой кислоты 100 см^3 раствора $C_{\text{экв}} 0,01 \text{ моль/дм}^3$ и рассчитать его титр?

337. Выразите состав 25%-ного раствора HCl ($\rho = 1,123 \text{ г/см}^3$) в молярных долях. Найдите моляльную, молярную концентрации, а также молярную концентрацию эквивалента. Как приготовить из этой кислоты 100 см^3 раствора $C_{\text{экв}} 0,1 \text{ моль/дм}^3$ и рассчитать его титр?

338. Вычислите pH растворов, в которых концентрация ионов OH^- равна: а) $4,6 \cdot 10^{-4}$; б) $5 \cdot 10^{-6}$; в) $9,3 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3$.

339. Вычислите pH 0,01 н. раствора уксусной кислоты, в которой степень диссоциации кислоты равна 0,042.

340. Определите pH раствора, в 1 дм^3 которого содержится 0,1 г NaOH. Диссоциацию щелочи считать полной.

341. Степень диссоциации слабой одноосновной кислоты в 0,2 н. растворе равна 0,03. Вычислите значения C_{H^+} , C_{OH^-} и pOH для этого раствора.

342. Вычислите pH 0,1 н. раствора уксусной кислоты, содержащего, кроме того, 0,1 $\text{моль/дм}^3 \text{ CH}_3\text{COONa}$. Коэффициенты активности ионов считать равными единице.

343. Как изменится pH, если вдвое разбавить водой: а) 0,2 M раствор HCl; б) 0,2 M раствор CH₃COOH; в) раствор, содержащий 0,1 моль/дм³ CH₃COOH и 0,1 моль/дм³ CH₃COONa?

344. Рассчитайте pH раствора, полученного смешением 25 см³ 0,5 M раствора HCl, 10 см³ 0,5 M раствора NaOH и 15 см³ воды. Коэффициенты активности ионов принять равными единице.

345. Рассчитайте молярную концентрацию раствора уксусной кислоты CH₃COOH, pH которого равен 3, $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

346. Чему равна константа диссоциации кислоты, если pH 0,08 н. раствора кислоты равен 2,4?

347. Найдите водородные показатели следующих концентрированных растворов сильных электролитов: 0,15 M HClO₃; 0,205 M HCl; 0,181 M HNO₃; 0,1 M LiOH; 0,13 M KOH в 1000 г воды.

348. Раствор содержит в 500 г воды 0,025 моль сульфата натрия и 0,03 моль гидроксида натрия. Определите водородный показатель этого раствора.

349. Определите концентрации ионов H⁺ и OH⁻ в растворах, водородный показатель которых равен 3,2; 5,8; 9,1; 11,4; 6,5. Во сколько раз концентрации ионов H⁺ больше или меньше концентрации ионов OH⁻ в этих растворах?

350. Рассчитайте pH 0,1 M раствора H₂SO₃ при 298 К (диссоциации по второй ступени можно пренебречь).

351. Рассчитайте pH 0,1 M раствора H₂CO₃ при 298 К (диссоциации по второй ступени можно пренебречь).

352. Вычислите pH равных объемов смеси 0,03 н. раствора уксусной кислоты и 0,1 н. раствора ацетата натрия ($K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$).

353. Вычислите pH 1 дм³ буферного раствора, содержащего 10,5 г NH₄OH и 16,05 г NH₄Cl ($K_a = 1,79 \cdot 10^{-5}$).

354. К 150 см³ 0,10 н. раствора HCOOH прилили 50 см³ 0,20 н. раствора HCOOK. Вычислите pH образовавшегося буферного раствора ($K_a = 1,77 \cdot 10^{-4}$).

355. Рассчитайте, в каком соотношении необходимо смешать 0,4 н. раствор CH₃COOH с 0,1 н. раствором CH₃COONa, чтобы получить буферный раствор с pH 4,44 ($K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$).

356. Вычислите pH буферного раствора, содержащего 0,1 моль/дм³ NH₄OH и 0,1 моль/дм³ NH₄Cl ($K_a = 1,79 \cdot 10^{-5}$).

357. Вычислите pH буферного раствора, содержащего в 2 дм³ 3,6 г NaH₂PO₄ (в качестве кислоты) и 2,84 г Na₂HPO₄ (в качестве соли) ($K_a(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 6,31 \cdot 10^{-8}$).

358. Вычислите pH буферного раствора, содержащего 0,05 моль/дм³ HCOOH и 0,05 моль/дм³ HCOOK ($K_K = 1,77 \cdot 10^{-4}$).

359. Навеска массой 4,1 г CH₃COONa растворена в 250 см³ 0,2 н. раствора CH₃COOH. Вычислите pH полученного буферного раствора ($K_K = 1,85 \cdot 10^{-5}$).

360. Рассчитайте, в каком соотношении необходимо смешать 0,1 н. раствор NH₄OH с раствором NH₄Cl, чтобы получить буферный раствор с pH 7,8 ($K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$).

361. Какой объем (в см³) 0,2 н. NH₄OH необходимо прибавить к 20 см³ 0,1 н. NH₄OH, чтобы полученная буферная смесь имела pH 9,16? ($K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$).

362. Вычислите pH буферного раствора, если в 2 дм³ его растворено 23 г HCOOH и 21 г HCOOK ($K_d(\text{HCOOH}) = 1,77 \cdot 10^{-4}$).

363. Определите pH буферного раствора, полученного смешиванием 200 см³ 0,1 н. раствора NH₄OH и 150 см³ 0,1 н. раствора NH₄Cl ($K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$).

364. Вычислите pH буферной смеси, состоящей из 40 см³ 0,2 н. CH₃COOH и 20 см³ 0,1 н. CH₃COONa ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

365. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH раствора бромид аммония с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³ ($K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$).

366. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза pH раствора формиата калия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³ ($K_d(\text{HCOOH}) = 1,77 \cdot 10^{-4}$).

367. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH раствора ацетата калия с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³ ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

368. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH раствора хлорида аммония с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³ ($K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$).

369. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH раствора ацетата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

370. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза pH раствора нитрита натрия с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ ($K_d(\text{HNO}_2) = 4,0 \cdot 10^{-4}$).

Тема 11. Электрическая проводимость растворов электролитов

Ионика – учение об электрической проводимости растворов электролитов. Подвижность иона характеризует его способность преодолевать сопротивление среды при направленном движении в электриче-

ском поле. Для количественной характеристики способности растворов электролитов проводить электрический ток используются удельная, молярная и эквивалентная электрические проводимости.

Предельной подвижностью иона (u^0 , $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) называется средняя скорость его направленного движения, приобретаемая им в бесконечно разбавленном растворе в однородном электрическом поле напряженностью 1 В/м (табл. 1).

Таблица 1. Предельная подвижность катионов и анионов и их предельная молярная электрическая проводимость в водных растворах при 298 К

Катион	$u_+^0 \cdot 10^8$, $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$\lambda_+^0 \cdot 10^4$, $(\text{СМ} \cdot \text{м}^2)/\text{МОЛЬ}$	Анион	$u_-^0 \cdot 10^8$, $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$\lambda_-^0 \cdot 10^4$, $(\text{СМ} \cdot \text{м}^2)/\text{МОЛЬ}$
$\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$	36,3	349,8	OH^-	20,6	199,2
Li^+	4,0	38,7	F^-	5,7	55,4
Na^+	5,2	50,3	Cl^-	7,9	76,3
K^+	7,6	73,5	I^-	8,0	76,9
Rb^+	8,0	77,5	NO_3^-	7,4	71,5
Cs^+	8,0	77,2	CH_3COO^-	4,2	40,9
NH_4^+	7,6	73,7	HCO_3^-	4,6	44,5
Mg^{2+}	5,5	106,1	CO_3^{2-}	7,2	138,6
Ca^{2+}	6,2	119,0	H_2PO_4^-	3,7	36,0
Fe^{2+}	5,5	107,0	HPO_4^{2-}	6,8	114,0
Fe^{3+}	7,0	204,0	SO_4^{2-}	8,3	159,6

Различают предельные подвижности катионов и анионов, поскольку в электрическом поле эти частицы движутся в противоположных направлениях. Предельная подвижность иона в данном растворителе зависит только от природы иона и температуры. Приведенные в табл. 1. данные показывают, что у большинства ионов предельные подвижности очень малы: $(3-8)10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Значительно больше подвижность ионов H^+ (H_3O^+) и OH^- . Это связано с тем, что данные ионы образуются при обратимой диссоциации молекул воды, поэтому для них характерен «эстафетный» механизм перемещения. Под действием электрического поля ион гидроксония передает протон по водородной связи молекуле воды ближайшего ассоциата.

Удельная электрическая проводимость (χ) – это электропроводность раствора электролита между электродами площадью 1 м^2 , помещенных на расстоянии 1 м , т. е. проводимость 1 м^3 раствора электролита, находящегося в однородном электрическом поле напряженностью 1 В/м .

Эквивалентная электропроводность, или молярная электрическая проводимость (λ), – это электропроводность раствора, содержащего

одну молярную массу эквивалента (1 кг-экв) и помещенного между одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии 1 м.

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 λ для исследуемого раствора и величины λ° , вычисленной для соответствующего электролита по закону Кольрауша, можно рассчитать:

- 1) степень диссоциации слабого электролита в растворе $\alpha = \lambda/\lambda^\circ$;
- 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 $f_{эл} = \lambda/\lambda^\circ$.

Примеры решения задач

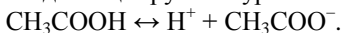
Пример 26. Удельная электрическая проводимость (χ) раствора NH_4OH концентрация $0,0109$ кмоль/ m^3 равна $1,22 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹. Вычислить молярную электрическую проводимость (λ) этого раствора.

Решение. Удельная и молярная электрические проводимости связаны между собой по уравнению: $\lambda = \chi / C$.

$$\text{Отсюда } \lambda = 1,22 \cdot 10^{-2} / 0,0109 = 1,119 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль}^{-1}.$$

Пример 27. В растворе CH_3COOH , концентрация (C) которого равна $0,0102$ кмоль/ m^3 , молярная электрическая проводимость (λ) при температуре $25^\circ C$ равна $4,815$ См·м²/кмоль⁻¹. Определите степень диссоциации CH_3COOH и pH раствора при этой концентрации.

Решение. CH_3COOH диссоциирует по уравнению



Найдем степень диссоциации по уравнению

$$\alpha = \lambda/\lambda_0.$$

По закону независимого движения ионов (Кольрауша)

$$\lambda_0 = \lambda_{0\text{H}^+} + \lambda_{0\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

Подставим численные значения $\lambda_{0\text{H}^+}$ и $\lambda_{0\text{CH}_3\text{COO}^-}$ и получим:

$$\lambda_{0\text{CH}_3\text{COOH}} = 35,00 + 3,40 = 38,40 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$$

$$\alpha = 4,815 / 38,40 = 0,125$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}; C_{\text{H}^+} = \alpha \cdot C = 0,125 \cdot 0,0102 = 1,28 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg(1,28 \cdot 10^{-3}) = 2,89.$$

Задачи

371. Рассмотрите типы проводников электричества и механизмы их электрической проводимости. Раскройте сильные и слабые электролиты.

372. Охарактеризуйте удельную электрическую проводимость, ее зависимость от концентрации для сильных и слабых электролитов.

373. Объясните сущность молярную электрическую проводимости, ее зависимость от концентрации для сильных и слабых электролитов.

374. В чем заключается связь удельной и молярной электрических проводимостей?

375. Рассмотрите сущность молярной электрической проводимости при бесконечном разведении. Раскройте закон независимого движения ионов (Кольрауша).

376. В чем заключается практическое применение кондуктометрических измерений?

377. Рассчитайте удельную, эквивалентную электропроводности и степень диссоциации 0,3 М раствора NH_4OH .

378. Рассчитайте удельную электропроводность раствора, полученного при разбавлении 0,2 М раствора HCl в 109 раз.

379. Удельное сопротивление насыщенного раствора малорастворимого соединения CaF_2 равно 271 Ом·м. Рассчитайте произведение растворимости и растворимость его в воде и в 0,25 М растворе соответствующей соли натрия.

380. Удельное сопротивление насыщенного раствора малорастворимого соединения AgIO_3 равно 885 Ом·м. Рассчитайте произведение растворимости и растворимость его в воде и в 0,5 М растворе соответствующей соли калия.

381. Рассчитайте сопротивление и удельное сопротивление 100 см³ 0,01 М раствора сульфата кадмия при температуре 298 К, если электроды площадью $1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ находятся на расстоянии 0,0015 м (коэффициент электропроводности принять равным 1).

382. Удельное сопротивление насыщенного раствора оксалата кальция при температуре 291 К равно 1040 Ом·м. Вычислите растворимость этого соединения в 0,01 М растворе щавелевой кислоты.

383. Эквивалентная электропроводность раствора уксусной кислоты при разведении 32 дм³/моль-экв равна $9 \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль-экв⁻¹ при 293 К. Определите α , $K_{\text{дисс}}$ и pH раствора.

384. Эквивалентная электропроводность раствора аммиака в воде при температуре 298 К и разведении 48 дм³/моль-экв равна $4,8 \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль-экв⁻¹. Найдите α , $K_{\text{дисс}}$ и pH раствора.

385. Эквивалентная электропроводность раствора монохлоруксусной кислоты в воде при температуре 298 К и разведении 96 дм³/моль-экв равна $1,03 \cdot 10^{-2}$ См·м²·моль-экв⁻¹. Найдите α , $K_{\text{дисс}}$ и pH раствора.

386. Рассчитайте α и pH раствора при температуре 298 К, если в 1,1 дм³ раствора содержится 0,7 моль гидроксида аммония и 0,3 моль хлорида аммония.

387. Рассчитайте α и pH раствора, если в 1,8 дм³ раствора содержится 0,4 моль уксусной кислоты и 0,6 моль ацетата калия при температуре 298 К.

388. Рассчитайте удельную электропроводность при бесконечном разбавлении, α и pH 0,03 М раствора фенола, если удельное сопротивление раствора равно $1,45 \cdot 10^4$ Ом·м, а эквивалентная электропроводность равна $3,73 \cdot 10^{-2}$ См·м²·моль-экв⁻¹.

389. Константа диссоциации одноосновной кислоты НА равна $1,54 \cdot 10^{-5}$. Рассчитайте удельную электропроводность при бесконечном разбавлении, α и pH раствора, если при разведении 1024 дм³/моль-экв эквивалентная электропроводность раствора составляет $4,13 \cdot 10^{-3}$ См·м²·моль-экв⁻¹.

390. Рассчитайте удельную электропроводность раствора, полученного при сливании 50 см³ 0,1 М и 10 см³ 0,2 М раствора HCl. Коэффициент электропроводности f принять равным 1.

Тема 12. Электрохимия

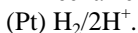
Раздел физической химии, изучающей процессы, связанные со взаимным превращением химической и электрической энергии, называется электрохимией.

Электрохимия изучает свойства систем, содержащих подвижные ионы (растворов, расплавов, твердых электролитов), и явления, возникающие на границе раздела фаз вследствие переноса заряженных частиц. Она рассматривает, с одной стороны, влияние электрического

поля на движение заряженных частиц и протекание химических реакций в таких системах. С другой – возникновение на границе раздела фаз электрического поля в результате движения через нее заряженных частиц или протекания на ней окислительно-восстановительных реакций.

При погружении металла в воду с его поверхности под действием полярных молекул отрываются положительно заряженные ионы и, гидратируясь, переходят в жидкость. В результате такого перехода жидкость заряжается положительно, а металл – отрицательно, так как в нем появляется избыток электронов. Через некоторое время устанавливается равновесие, а электрическое притяжение между катионами в растворе и избытком электронов на поверхности металла образует двойной электрический слой. Электрический потенциал, возникший между металлом и окружающей его водной средой, называют электродным потенциалом.

Абсолютное значение электродного потенциала измерить невозможно, поскольку введение любых измерительных устройств приведет к появлению новой контактной разности потенциалов. В связи с этим измеряют разность потенциалов между данным электродом и электродом сравнения, потенциал которого условно принимают равным нулю. В качестве стандартного электрода сравнения используют так называемый водородный электрод. Потенциал этого электрода при $P = 101\,325$ Па и $a\text{Me}^{n+} = 1$ моль/дм³ определяется равновесием: $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, а его электрохимическая схема:



Электродные потенциалы, измеренные по отношению к водородному электроду в стандартных условиях, называются стандартными, если электрод погружен в 1 М раствор своей соли, и нормальными, если электрод погружен в 1 н. раствор соли.

В зависимости от величины и знака стандартного электродного потенциала относительно потенциала водородного электрода все металлы располагают в ряд электродных потенциалов, который представляет собой ряд активности по взаимному вытеснению металлов.

Для расчета электродного потенциала в условиях, отличающихся от стандартных, используют уравнение электродного потенциала Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg a\text{Me}^{n+},$$

где φ – потенциал электрода в данных условиях, В;

φ° – потенциал электрода в стандартных условиях (табличные данные), В;

R – универсальная газовая постоянная 8,314 Дж/моль;

T – абсолютная температура;

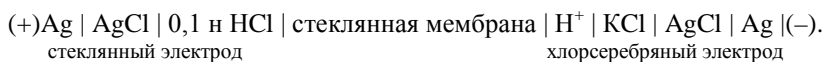
F – число Фарадея, равное 96 500 Кл/моль; $a \text{ Me}^{n+}$ – активность ионов металла, моль/дм³;

n – заряд иона металла.

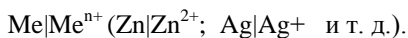
В настоящее время для составления гальванических цепей используется целый ряд электродов. Среди них различают электроды сравнения и индикаторные электроды. В качестве электродов сравнения используется описанный ранее водородный электрод. Он относится к типу газовых электродов, изготовление и использование которых представляет ряд трудностей и неудобств. Более практичными оказались хлорсеребряный и другие электроды сравнения. Электрохимическая схема хлорсеребряного электрода:



Потенциал хлорсеребряного электрода при 25 °С в нормальном растворе хлорида калия равен +0,238 В, а в насыщенном – +0,222 В. Электродный потенциал промышленного электрода ЭВЛ–1МЗ при 25 °С равен +0,201 В. Среди индикаторных электродов большое распространение в практике получили стеклянные, платиновые, хингидронные электроды. Электрохимическая схема стеклянного электрода (ЭСЛ-41Г-04) в цепи с хлорсеребряным:



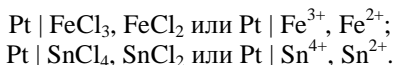
Кроме названной классификации, все электроды делят на три рода. Электродом первого рода может служить любой металл, погруженный в раствор своей растворимой соли. Например:



Электродом второго рода называется металлический электрод, погруженный в насыщенный раствор труднорастворимого соединения этого металла (соль, оксид) и хорошо растворимого электролита с одноименным анионом. Например, хлорсеребряный электрод $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}$, каломельный электрод $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$.

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:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм;
 n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

Различают два основных типа гальванических цепей: химические и концентрационные. В химических гальванических цепях ЭДС возникает вследствие различной химической природы электродов. Сюда относится медно-цинковый гальванический элемент:



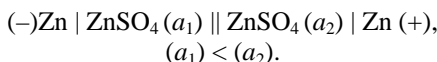
При погружении пластинок двух металлов, отличающихся своим положением в ряду электродных потенциалов, в растворы своих солей (например, Zn в ZnSO_4 и Cu в CuSO_4) получают химическую гальваническую цепь (гальванический элемент Даниэля–Якоби). На границах раздела Zn/Zn^{2+} и Cu/Cu^{2+} возникнут скачки потенциалов. Для внешней цепи цинковый электрод станет отрицательным, а медный – положительным. Двойная черта указывает, что между двумя электродами имеется солевой мостик для устранения диффузионного потенциала. Поскольку диффузионный потенциал – это скачок потенциала, возникающий при контакте двух растворов электролитов из-за различия скоростей диффузии различных ионов, то этот потенциал можно устранить или уменьшить за счет использования в солевом мостике насыщенного раствора хлорида калия или нитрата калия, имеющих почти одинаковую подвижность катионов и анионов.

Разность потенциалов между двумя электродами называется электродвижущей силой гальванического элемента E (ЭДС). Если взяты стандартные условия, то ЭДС этого элемента можно вычислить на основании таблицы стандартных электродных потенциалов. Для этого следует из величины потенциала положительного компонента вычесть значение потенциала отрицательного компонента. ЭДС элемента Даниэля–Якоби: $E = \varphi^{\circ}_{\text{Cu}} - \varphi^{\circ}_{\text{Zn}} = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$.

Используя уравнение Нернста, ЭДС медно-цинкового гальванического элемента для любых условий выразим так:

$$E = 1,1 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} .$$

В концентрационных гальванических цепях ЭДС возникает вследствие различных активностей электродных растворов, различных активностей вещества электродов или того или другого вместе. Пример концентрационного элемента:



ЭДС таких цепей можно рассчитывать по уравнению

$$E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{a_2}{a_1} ,$$

где $a_1 < a_2$.

По значению ЭДС гальванического элемента можно вычислить ΔG , а значит и направление протекания химической реакции:

$$\Delta G = -E \cdot n \cdot F ,$$

где E – ЭДС (В);

F – число Фарадея;

n – заряд иона.

Уравнение Нернста применяют для расчета ЭДС различных типов гальванических цепей: химических и концентрационных. В химическом гальваническом элементе электрическая энергия возникает за счет энергии химической реакции, а в концентрационном за счет выравнивания концентраций ионов.

Примеры решения задач

Пример 28. Вычислите ЭДС гальванического элемента:



и составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах.

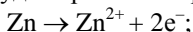
Решение. Чтобы определить ЭДС элемента, необходимо вычислить значения потенциалов электродов. Стандартный потенциал системы Zn/Zn^{2+} равен $-0,76$ В, а системы Ag/Ag^+ = $+0,8$ В. Учитывая, что концентрация раствора $\text{Zn(NO}_3)_2$ равна $0,1 \text{ M}$, а AgNO_3 – $0,001 \text{ M}$, вычислим значения потенциалов электродов, используя уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,79 \text{ В};$$

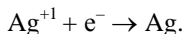
$$\varphi_{\text{Ag}} = 0,80 + \frac{0,059}{2} \lg 0,001 = 0,62 \text{ В.}$$

Так как $\varphi_{\text{Ag}} > \varphi_{\text{Zn}}$, то серебряный электрод будет служить катодом, а цинковый – анодом. ЭДС элемента определяется как разность потенциалов катода и анода: $E = \varphi_{\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}} = 0,62 - (-0,79) = 1,41 \text{ В.}$

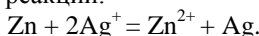
На цинковом электроде будет протекать процесс окисления:



а на серебряном – процесс восстановления:

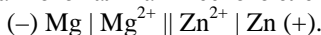


Суммарное уравнение реакции:



Пример 29. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС магниево-цинкового гальванического элемента, в котором $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ моль/дм}^3$. Определите, какой металл является анодом, какой катодом.

Решение. Схема данного гальванического элемента:



Магний имеет меньший потенциал ($-2,37 \text{ В}$) и является анодом, на котором протекает окислительный процесс $\text{Mg}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$. Цинк, потенциал которого равен $-0,76 \text{ В}$ – катод, т. е. электрод, на котором протекает восстановительный процесс: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0$. Уравнение окислительно-восстановительной реакции, которая лежит в основе работы данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронные уравнения анодного и катодного процессов: $\text{Zn}^{2+} + \text{Mg} = \text{Zn} + \text{Mg}^{2+}$. Для определения ЭДС гальванического элемента из потенциала катода следует вычесть потенциал анода. Так как концентрация ионов в растворе равна 1 моль/дм^3 , то ЭДС элемента равна разности стандартных электродных потенциалов двух его электродов, поэтому

$$E = \varphi_{\text{Zn}}^{\circ} - \varphi_{\text{Mg}}^{\circ} = -0,76 - (-2,37) = 1,61 \text{ В.}$$

Пример 30. Определите ЭДС гальванического элемента $\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3 (0,001 \text{ M}) \parallel \text{AgNO}_3 (0,1 \text{ M}) \mid \text{Ag}$. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи при работе этого элемента?

Решение. Стандартный электродный потенциал системы Ag^+/Ag равен $0,80 \text{ В}$. Обозначив потенциал левого электрода через φ_1 , а правого – через φ_2 , находим:

$$\varphi_1 = 0,80 + 0,059 \lg 0,001 = 0,62 \text{ В;}$$

$$\varphi_2 = 0,80 + 0,059 \lg 0,1 = 0,74 \text{ В.}$$

Вычисляем ЭДС элемента: $E = \varphi_1 - \varphi_2 = 0,74 - 0,62 = 0,12$ В.

Поскольку $\varphi_1 < \varphi_2$, то левый электрод будет служить отрицательным полюсом элемента и электроны будут перемещаться во внешней цепи от левого электрода к правому.

Пример 31. Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем кобальта. Изменится ли это соотношение, если измерить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией $0,001$ моль/дм³, а потенциалы кобальта – в растворе с концентрацией $0,1$ моль/дм³?

Решение. Стандартные электродные потенциалы для никеля и кобальта соответственно равны $-0,25$ и $-0,27$ В. Определим электродные потенциалы этих металлов при данных концентрациях по уравнению Нернста:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} &= -0,25 + (0,059/2) \lg 0,001 = -0,339 \text{ В}; \\ \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} &= -0,27 + (0,059/2) \lg 0,1 = -0,307 \text{ В}.\end{aligned}$$

Таким образом, при изменившейся концентрации потенциал кобальта стал больше потенциала никеля.

Пример 32. При пропускании тока силой 5 А через водный раствор CuSO_4 на аноде образовалось $1,12$ дм³ кислорода (н.у.). В течение какого времени проводили электролиз?

Решение. Для решения задачи уравнение Фарадея представим в следующем виде: $V = V_3 \cdot I \cdot \tau / F$, где V – объем выделившегося газа, дм³; V_3 – молярный объем эквивалента газа.

Решаем это уравнение относительно времени (τ):

$$\tau = \frac{V \cdot F}{V_3 \cdot I} = \frac{1,12 \cdot 96500}{5,6 \cdot 5} = 3860 \text{ с} = 1,07 \text{ ч}.$$

Пример 33. Вычислите массу хрома, выделившегося на катоде при пропускании тока силой 10 А в течение $0,5$ ч через раствор $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Решение. Массу хрома определим по уравнению закона Фарадея:

$$m = M_{\text{ЭКВ}} \cdot I \cdot \tau / F.$$

Молярная масса эквивалента хрома равна:

$$M_{\text{ЭКВ Cr}} = A_{\text{Cr}}/3 = 52 / 3 = 17,33 \text{ г/моль}.$$

Выразим время в секундах: $0,5$ ч = 1800 с, тогда $m = 17,33 \cdot 10 \times 1800 / 96500 = 3,23$ г.

Пример 34. Магниевую пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равным $-2,41$ В. Вычислите концентрацию ионов магния (моль/дм³).

Решение. На основании уравнения Нернста найдем концентрацию:

$$-2,41 = -2,37 + (0,059/2) \cdot \lg C,$$

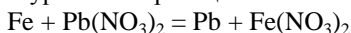
$$-0,04 = 0,0295 \cdot \lg C.$$

Отсюда концентрация магния будет равна

$$\lg C = -0,04/0,0295 = -1,3559 = 2,6441,$$
$$C(\text{Mg}^{2+}) = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 35. После погружения железной пластинки массой 8 г в раствор нитрата свинца(II) объемом 50 см³ ($\rho = 1,23 \text{ г/см}^3$) с массовой долей 15 % масса соли уменьшилась втрое. Какой стала масса пластинки?

Решение. Запишем уравнения реакций:



и вычислим $M(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 331 \text{ г/моль}$; $M(\text{Pb}) = 207 \text{ г/моль}$; $M(\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль}$.

Количество нитрата свинца(II) составит $0,15 \cdot 50 \cdot 1,23/331 = 0,0278$ моль. По условию задачи масса железной пластинки уменьшилась втрое, т. е. концентрация Pb^{2+} составит $0,0278/3 = 0,0092$ моль-ионов, а перешло на пластинку $0,0278 - 0,0092 = 0,0186$ моль-ионов или $0,0186 \cdot 207 = 3,85 \text{ г}$.

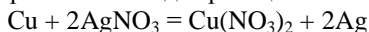
В раствор перешло ионов железа $0,0186 \cdot 56 = 1,04 \text{ г}$. Следовательно, масса пластинки будет равна $8,00 - 1,04 + 3,85 = 10,81 \text{ г}$.

Задачи

391. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь служила бы катодом, а в другом – анодом. Напишите уравнения реакций, происходящих при работе этих элементов, и вычислите значения стандартных ЭДС.

392. ЭДС элемента, состоящего из медного и свинцового электродов, погруженных в 1 M растворы солей этих металлов, равна 0,47 В. Изменится ли ЭДС, если взять 0,001 M растворы? Ответ обоснуйте.

393. В каком направлении пойдет реакция



в гальваническом элементе, стандартная ЭДС которого равна 0,46 В? Вывод сделайте на основании расчета ΔG° этой реакции.

394. Составьте 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?

395. Рассмотрите 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?

396. Составьте схемы электролиза водных растворов KCl ; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; PbBr_2 с платиновыми электродами.

397. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водных растворов CuCl_2 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с угольными электродами.

398. При электролизе раствора CuCl_2 на аноде выделилось 560 мл газа (н.у.). Найдите массу меди, выделившейся на катоде.

399. Водный раствор содержит смесь катионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ . В какой последовательности будут восстанавливаться указанные ионы при электролизе?

400. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС медно-кадмиевого гальванического элемента, в котором $[\text{Cd}^{2+}] = 0,80$ моль/дм³, а $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³.

401. Какой гальванический элемент называется концентрационным? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором серебряные электроды опущены в 0,01 н. и 0,1 н. растворы нитрата серебра.

402. При каком условии будет работать гальванический элемент, электроды которого сделаны из одного и того же металла? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором никелевые электроды опущены в 0,002 н. и 0,02 н. растворы сульфата никеля.

403. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, опущенных в растворы солей с концентрацией $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] = 0,01$ моль/дм³. Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в одинаковое число раз?

404. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и магния, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[\text{Cd}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] = 1$ моль/дм³. Изменится ли значение ЭДС, если концентрацию каждого из ионов понизить до 0,01 моль/дм³?

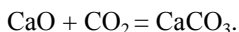
405. Составьте схему работы гальванического элемента, образованного железом и свинцом, погруженными в 0,005 М растворы их солей. Рассчитайте ЭДС этого элемента.

Тема 13. Поверхностные явления

Адсорбцией называется изменение концентрации вещества на поверхности раздела двух фаз. Адсорбция является частным случаем сорбции, а сорбция – это процесс поглощения одним веществом других веществ. Если поглощение осуществляется всей толщей вещества, то такое явление называется абсорбцией. Вещество, которое адсорбируется, называется *адсорбтивом*, вещество, на поверхности которого происходит адсорбция – *адсорбентом*. Адсорбция представляет собой процесс обратимый. Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией*.

Д. Бернал считал, что расшифровать проблему происхождения жизни на Земле можно на основе адсорбции на различных сорбентах. Адсорбция является одним из основных разделов коллоидной химии. Академик Опарин придерживался мнения, что живые организмы на земле возникли вследствие коацервации, т. е. слияния мельчайших частиц живой материи.

Увеличение концентрации адсорбированного вещества (адсорбтива) на поверхности раздела фаз называется положительной адсорбцией, а уменьшение – отрицательной. Различают молекулярную и ионную адсорбцию в зависимости от того, что адсорбируется, – молекулы или ионы вещества. При адсорбции может происходить химическое взаимодействие адсорбента и адсорбтива, например:



Такой вид адсорбции называется *хемосорбцией*.

Адсорбция зависит от химической и физической природы адсорбента и адсорбтива, от температуры и давления (для газов). Адсорбент, как правило, обладает большой удельной поверхностью ($\text{см}^2/\text{г}$), а значит, и большой свободной поверхностной энергией. Согласно второму закону термодинамики любая система стремится к минимуму энергии. Поэтому такое уменьшение свободной поверхностной энергии у адсорбента происходит в результате адсорбции на его поверхности других веществ. В этом заключается главная причина адсорбции.

Адсорбцию на поверхности твердых тел можно объяснить также и наличием силовых полей притяжения, возникающих за счет неуравно-

вешенных связей в решетке адсорбента. На выступающих участках твердого адсорбента (на активных центрах) адсорбция идет особенно сильно. Адсорбция всегда сопровождается выделением тепла (экзотермический процесс). Поэтому в случае физической адсорбции повышение температуры будет сопровождаться десорбцией вещества с поверхности адсорбента.

Адсорбция некоторыми адсорбентами электролитов из раствора сопровождается обменом ионов между адсорбентом и электролитом. Такой вид адсорбции называется ионообменным. Например:



где R-H – адсорбент с обменным ионом водорода.

Почва является хорошим природным адсорбентом. В ней протекают различные виды адсорбции, в том числе и ионообменная, играющая большую роль в питании растений.

Количественно адсорбция молекул вещества на твердой поверхности характеризуется *уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра*:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{C}{C + A}$$

где Γ – величина адсорбции на единицу массы адсорбента, моль;

Γ_{\max} – количество адсорбируемого вещества при максимальном насыщении поверхности адсорбента, моль;

C – равновесная концентрация, моль/дм³;

A – постоянная величина, зависящая от химической природы и физического состояния адсорбента и адсорбируемого вещества.

Состояние, в котором находятся молекулы на поверхности жидкости, существенно отличается от их состояния в глубине жидкости. Молекулы, находящиеся на поверхности раздела фаз, обладают большей энергией, чем молекулы внутри жидкости. Этот избыток энергии в поверхностном слое, отнесенный к 1 м² поверхности раздела фаз, называется поверхностным натяжением, которое измеряется в Дж/м² или Н/м.

Поверхностное натяжение можно представить как силу, действующую на единицу поверхности и стремящуюся сократить эту поверхность. Свободная поверхностная энергия равна произведению поверхностного натяжения σ и величины поверхности раздела фаз S и определяется уравнением: $G_S = \sigma \cdot S$.

Поверхностное натяжение водных растворов всегда отличается от поверхностного натяжения чистой воды ($\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м).

По влиянию на поверхностное натяжение растворенные вещества

делятся на поверхностно-инактивные (ПИВ) и поверхностно-активные (ПАВ). Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называются поверхностно-инактивными. Например, в системе водный раствор – воздух поверхностно-инактивными будут все неорганические кислоты, основания, соли.

Вещества, снижающие поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными. Сюда относятся органические вещества, молекулы которых одновременно содержат полярную группу ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) и неполярную углеводородную цепь, например, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\dots$. Такие молекулы называются амфифильными, т. е. обладающими одновременно двойным сродством с полярной и неполярной фазой. Примером ПАВ в водных растворах могут служить жирные кислоты, соли этих кислот, аминокислоты, высокомолекулярные спирты, амины, моющие средства. Эти вещества ориентируются своими полярными группировками в воду, а неполярные радикалы выталкиваются в воздух. Концентрируясь на поверхности воды, ПАВ понижают ее поверхностное натяжение.

Уравнение Гиббса устанавливает зависимость

$$\Gamma = -(C/RT) \cdot (d\sigma/dC),$$

где C – концентрация ПАВ в растворе;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

$d\sigma/dC$ – изменение поверхностного натяжения раствора с изменением концентрации.

Если $d\sigma/dC < 0$, то $\Gamma > 0$ – положительная адсорбция; если $d\sigma/dC > 0$, то $\Gamma < 0$ – отрицательная адсорбция.

Для небольших концентраций ПАВ применимо правило Траубе: поверхностная активность веществ на границе раздела раствор – воздух возрастает в 3–3,5 раза при той же молярной концентрации. При увеличении углеводородного радикала на группу $-\text{CH}_2$.

Примеры решения задач

Пример 36. Дисперсность частиц коллоидного золота равна 10^8 м^{-1} . Принимая частицы золота в виде кубиков, определите, какую поверхность $S_{\text{общ}}$ они могут покрыть, если их плотно уложить в один слой. Масса коллоидных частиц золота – 1 г. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение. Поскольку $S_{\text{уд}} = S/V$, то общая поверхность частиц коллоидного золота равна: $S = S_{\text{уд}} \cdot V$.

Удельная поверхность кубических частиц: $S_{\text{уд}} = 6D$.

Объем золь золота соотносится с массой золь: $V = m/\rho$.

Тогда

$$S = \frac{6 \cdot D \cdot m}{\rho} = \frac{6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 30,61 \text{ м}^2.$$

Пример 37. Коллоидные частицы золота имеют дисперсность $D = 10^8 \text{ м}^{-1}$. Какой длины (L) будет нить, если 1 г кубиков золота расположить друг за другом. Плотность золота составляет $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение. Длина нити золота равна произведению количества кубиков золота (n) на длину ребра одного кубика: $L = n \cdot l$. Длина ребра кубика обратно пропорциональна дисперсности: $l = 1/D$.

Число частиц золь равно общему объему золь $V_{\text{общ}}$, деленному на объем одного кубика золота $V_{\text{куб}}$: $n = V_{\text{общ}}/V_{\text{куб}}$.

Общий объем золь равен: $V_{\text{общ}} = m/\rho$.

Объем одного кубика золота равен: $V_{\text{куб}} = l^3$.

Тогда длина нити золота будет равна:

$$L = \frac{m}{\rho} \cdot D^2 = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} \cdot (10^8)^2 \text{ м}^{-2} = 5,1 \cdot 10^8 \text{ м}.$$

Пример 38. Определите энергию Гиббса G_S поверхности капель водяного тумана массой $m = 4 \text{ г}$ при 293 К , если плотность воды $\rho = 0,998 \text{ г/см}^3$, поверхностное натяжение воды $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, дисперсность частиц $D = 50 \text{ мкм}^{-1}$.

Решение. Энергия Гиббса поверхности определяется по уравнению

$$G_S = \sigma \cdot S.$$

Полная поверхность капель тумана равна произведению удельной поверхности на общий объем капель:

$$S = S_{\text{уд}} \cdot V.$$

Для сферических частиц рассчитывается по формуле $S_{\text{уд}} = 6 \cdot D$. С учетом объема $V = m/\rho$ энергия Гиббса поверхности равна:

$$\begin{aligned} G_S &= \sigma \cdot 6D \cdot m / \rho = \\ &= 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 \cdot 6 \cdot 50 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1} \cdot 4 \cdot 10^{-2} \text{ кг} / (0,998 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3) = \\ &= 87,47 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Задачи

406. Приняв, что в золе серебра каждая частица представляет собой куб с длиной ребра $l = 4 \cdot 10^{-8}$ м, определите, сколько коллоидных частиц может получиться из $1 \cdot 10^{-4}$ кг серебра. Вычислите 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/м³.

407. 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/м³.

408. Вычислите удельную поверхность гидрозоль сульфида мышьяка As_2S_3 , средний диаметр частиц которого равен $1,2 \cdot 10^{-7}$ м, а плотность – $3,43 \cdot 10^3$ кг/м³. Ответ дать в м⁻¹ и в м²/кг.

409. Определите величину удельной поверхности суспензии каолина плотностью $2,5 \cdot 10^3$ кг/м³, состоящей из шарообразных частиц со средним диаметром $0,5 \cdot 10^{-6}$ м. Суспензию считайте монодисперсной. Ответ дайте в м⁻¹ и в м²/кг.

410. Найдите 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 – $1,8$ кг/м³. Систему считать монодисперсной. Ответ дайте в м⁻¹ и в м²/кг.

411. Удельная поверхность суспензии селена составляет $5 \cdot 10^5$ м⁻¹. Найдите общую поверхность частиц 3 г суспензии. Плотность селена равна $4,28 \cdot 10^3$ кг/м³.

412. Вычислите удельную поверхность 1 кг угольной пыли с диаметром частиц, равным $8 \cdot 10^{-5}$ м. Плотность угля равна $1,8$ кг/м³.

413. Какой длины будет нить золота, если 50 г кубиков золота расположить друг за другом. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³. Длина ребра кубика золота составляет $4 \cdot 10^{-7}$ м.

414. Рассчитайте средний диаметр частиц силикагеля, если его удельная поверхность равна $8,3 \cdot 10^3$ м²/кг, а плотность $\rho = 2\,200$ кг/м³.

415. Какова общая поверхность 5 кг угля, если средний радиус частиц равен $2,4 \cdot 10^{-5}$ м? Плотность угля составляет $1\,800$ кг/м³.

416. Определите энергию Гиббса G_s поверхности 5 г тумана воды, если поверхностное натяжение воды равно $71,96 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², плотность воды $\rho = 0,997 \cdot 10^3$ кг/м³, дисперсность частиц тумана $D = 60$ мкм⁻¹.

417. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли, объемом $3,5 \text{ см}^3$. Определите свободную поверхностную энергию аэрозоля, если дисперсность составляла 10 мкм^{-1} . Поверхностное натяжение ртути равно $0,475 \text{ Дж/м}^2$.

418. Сколько нужно затратить энергии, чтобы диспергировать $1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ масла в виде тумана с дисперсностью частиц $1 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$. Поверхностное натяжение масла составляет $40,5 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

419. Определите свободную поверхностную энергию G_s 1 г тумана, если поверхностное натяжение равно $73 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, а дисперсность частиц составляет $4 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$. Плотность воды равна $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

420. Чему равна избыточная поверхностная энергия капли ртути диаметром 1,2 мм, если поверхностное натяжение на границе ртуть – воздух равно $473,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

Тема 14. Коллоидные системы и их получение

Коллоидное состояние вещества характеризуется определенным размером частиц и наличием поверхности раздела между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой. Коллоидные системы представляют собой частный вид дисперсных систем с размером частиц от 1 до 100 нм (т. е. 10^{-9} – 10^{-7} м). Коллоидные растворы занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами. От истинных растворов коллоиды отличаются наличием поверхности раздела между фазами, малыми скоростями диффузии, неспособностью проникать через мембраны клеток животных и растений, способностью рассеивать свет. Различие окраски при рассмотрении коллоидов в проходящем и отраженном свете, обусловленном светорассеянием, получило название опалесценции. От грубодисперсных систем коллоидные растворы отличаются достаточной кинетической устойчивостью относительно самопроизвольного расщепления.

Коллоидные растворы обладают своеобразными кинетическими, оптическими и электрическими свойствами и чрезвычайно широко распространены в природе. Так, например, важнейшие составляющие живых организмов: белки, кровь, лимфа, углеводы и другое находятся в коллоидном состоянии. Большую роль в повышении плодородия имеют почвенные коллоиды.

По отношению к среде все коллоиды делят на две группы: коллоиды (золи металлов и неметаллов, гидроксидов малорастворимых солей), у которых дисперсная фаза не взаимодействует с дисперсионной сре-

дой (лиофобные) и коллоиды (лиофильные), дисперсная фаза которых хорошо взаимодействует с дисперсионной средой (крахмал, желатин, каучук и т. д.). Белки, крахмал, желатин, каучук относятся к высокомолекулярным соединениям (ВМС) и образуют истинные молекулярные растворы, обладающие гомогенностью и термодинамической устойчивостью. По величине макромолекул ВМС напоминают коллоидные системы. Поэтому произошло разделение коллоидных систем на коллоидно-дисперсные (ультрамикрогетерогенные) системы и растворы ВМС.

Учитывая, что коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярно-дисперсными системами, в основу их получения положены два метода:

- дисперсионный (дробление частиц до размера коллоидных);
- конденсационный (объединение в агрегаты молекул или ионов частиц, приближающихся по размерам к коллоидным).

Дисперсионные методы (диспергирование) получения коллоидов делят на механические, ультразвуковые, метод пептизации и метод растворения. В основе большинства конденсационных методов получения коллоидных растворов лежат химические реакции окисления, восстановления, обменного разложения, гидролиза, а также физические методы – замены растворителя, физической конденсации.

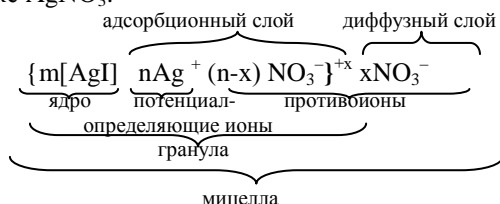
Для получения устойчивых коллоидов их необходимо очистить от избытка электролитов, образующихся при получении зольей. Очистку проводят методом диализа (проточного и непроточного), электродиализа и ультрафильтрации. Сущность этих методов заключается в фильтровании коллоида через полупроницаемые мембраны, поры которых не пропускают коллоидные частицы и макромолекулы, но легко пропускают ионы электролита.

Высокая степень дисперсности вещества в коллоидных растворах ведет к увеличению общей суммарной поверхности частиц и обуславливает легкопротекающие процессы адсорбции на их поверхности. Коллоидные частицы адсорбируют на своей поверхности катионы и анионы, приобретая таким способом одноименный электрический заряд, противодействующий их соединению в более крупные агрегаты. Находясь во взвешенном состоянии, частицы распределяются в дисперсионной среде, образуя коллоидный раствор.

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.

В качестве примера рассмотрим строение мицеллы иодида серебра в избытке AgNO_3 :



Между гранулой и диффузионным слоем возникает электрокинетический или дзета-потенциал (ξ). Движение заряженных дисперсных частиц в дисперсионной среде под действием внешнего электрического поля называется электрофорезом, а движение дисперсионной среды через пористое тело – электроосмосом. Коллоидная частица имеет положительный заряд, поэтому гранула при электрофорезе будет двигаться к катоду.

Возникновение потенциала на коллоидных частицах идет двумя путями: а) адсорбцией на твердой фазе потенциалопределяющих ионов; б) диссоциацией поверхностных молекул твердой фазы, когда более прочно связанный ион остается на поверхности частицы, а менее прочно связанный переходит в дисперсионную среду.

В мицелле образуется двойной электрический слой, на строение которого оказывают влияние противоионы, испытывающие действие двух противоположно направленных сил. Первая сила обусловлена электростатическим притяжением противоионов к заряженной поверхности твердой фазы. Вторая сила – это тепловое движение противоионов, стремящееся оторвать их от поверхности и равномерно рас-

пределить по всему объему жидкости. В результате этого устанавливается равновесие, характеризующееся диффузионным распределением противоионов в слое жидкости. Вблизи твердой поверхности плотность противоионов наибольшая, по мере удаления от поверхности она падает. К потенциалопределяющим ионам присоединяется таким образом часть противоионов, которые вместе с первыми составляют так называемый адсорбционный слой. Остальная часть противоионов расположена в дисперсионной среде, имеет диффузное строение и называется диффузным слоем. Толщина диффузной части двойного электрического слоя сильно зависит от концентрации электролита и температуры. С возрастанием концентрации электролита толщина диффузного слоя уменьшается.

На границе раздела фаз при указанном выше строении различают два потенциала:

- полный, или термодинамический (ϕ), который представляет собой скачок потенциала между твердой фазой и жидкостью.

- электрокинетический, или дзета-потенциал (ξ), возникающий при относительном перемещении фаз на границе адсорбционного и диффузного слоев.

Электрокинетический потенциал определяют обычно методом электрофореза или электроосмоса. Чем больше толщина двойного электрического слоя, тем больше величина дзета-потенциала, тем больше электрический заряд частиц и сильнее их электростатическое отталкивание. Поэтому ξ -потенциал может рассматриваться как мера устойчивости коллоидной системы к коагуляции.

На строение двойного электрического слоя, а следовательно, и на величину ξ -потенциала оказывают влияние различные факторы: температура, природа дисперсионной среды, концентрация коллоидного раствора. Однако самым важным фактором, оказывающим влияние на величину ξ -потенциала, является действие индифферентных электролитов, т. е. электролитов, не имеющих ионов, способных достраивать кристаллическую решетку ядра коллоидной частицы. При добавлении таких электролитов к золю, они сжимая диффузный слой, будут уменьшать ξ -потенциал и устойчивость коллоидной системы будет падать. Состояние коллоидной системы, при котором электрокинетический потенциал частиц равен нулю, называется *изоэлектрическим*.

Коллоидные системы имеют большую поверхность с избытком свободной поверхностной энергии. Согласно второму закону термодинамики в коллоидных системах постоянно существует тенденция к

уменьшению свободной поверхностной энергии путем образования более крупных агрегатов. Процесс укрупнения коллоидных частиц называется *коагуляцией*. Процесс осаждения укрупненных частиц твердой фазы называется *седиментацией*.

Различают два периода коагуляции: скрытый и явный. При скрытой коагуляции происходит процесс укрупнения частиц без видимых внешних изменений. При явной коагуляции наблюдаются видимые изменения (изменение цвета, помутнение, выпадение осадка и т. д.).

Коагуляцию можно вызвать действием на золь различных факторов: длительным диализом, добавлением электролитов и десольватирующих веществ, нагреванием, охлаждением и т. д. Однако наиболее сильными коагулянтами являются электролиты. Добавление электролита к коллоидному раствору влечет за собой увеличение концентрации противоионов, что ведет к уменьшению дзета-потенциала. Коагуляция наступает, когда концентрация электролита начинает превышать некоторую минимальную величину.

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 $C_{п.к}$ можно рассчитать по формуле

$$C_{п.к} = C_{эл} \cdot V_{эл} / (V_{к.р} + V_{эл}),$$

где $C_{эл}$ – исходная концентрация раствора электролита;

$V_{эл}$ – объем раствора электролита, добавленного к коллоидному раствору;

$V_{к.р}$ – объем коллоидного раствора.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующим действием (γ). Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы с ионным стабилизатором подчиняется правилу Шульце-Гарди. Коагуляцию коллоидных растворов вызывают любые ионы, которые имеют знак заряда, противоположный заряду гранул. Коагулирующее действие ионов (γ) 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 Г) происходит за счет действия положительно заряженных ионов. Поэтому при добавлении к этому золю растворов NaCl, CaCl₂,

AlCl_3 коагулирующее действие катионов Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} будет резко возрастать:

$$\gamma(\text{Na}^+) : \gamma(\text{Ca}^{2+}) : \gamma(\text{Al}^{3+}) = 1 : 64 : 729.$$

Минимальной устойчивости частиц отвечает изоэлектрическое состояние ($\xi = 0$). Однако коагуляция наступает не в ИЭС, а при значении ξ -потенциала, меньшем некоторого критического значения. Такое значение ξ -потенциала получило название критического потенциала коагуляции. Этот потенциал для большинства зелей многих веществ находится в пределах 25–30 мВ.

Шульце-Гарди установлено правило значимости, согласно которому:

- коагулирующим действием обладает только тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы (на положительно заряженный золь гидроксида железа коагулирующее действие оказывают анионы, а на отрицательно заряженный золь кремниевой кислоты – катионы);

- коагулирующее действие электролита тем сильнее, чем больше заряд иона, знак которого противоположен знаку заряда коллоидной частицы;

- для ионов одинаковой валентности коагулирующая сила возрастает с увеличением радиуса иона в негидратированном состоянии. Так, катионы щелочных металлов по коагулирующей способности можно расположить в лиотропный ряд: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$.

Аналогичные лиотропные ряды имеются для многозарядных катионов и анионов.

Коагуляцию зелей можно вызвать также смесью электролитов. При этом могут наблюдаться следующие случаи:

- аддитивность (коагулирующее действие электролитов суммируется);

- синергизм (коагулирующее действие электролитов взаимно усиливается);

- антагонизм (коагулирующее действие электролитов взаимно ослабляется).

Коагуляцию зелей можно вызвать при смешивании двух противоположно заряженных зелей – взаимная коагуляция. Явление взаимной коагуляции играет большую роль в почвенных процессах; часть содержащихся в почвах коллоидов образуется в результате взаимной коагуляции положительно заряженных зелей $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и отрицательно заряженных зелей кремниевой и гуминовых кислот и т. д.

Тема 15. Растворы высокомолекулярных соединений

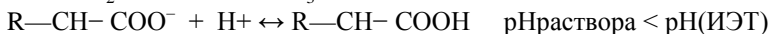
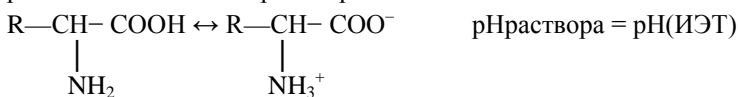
Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) явились первыми объектами исследований коллоидной химии. Сюда относятся в первую очередь вещества, обладающие клейкостью – желатин, крахмал, казеин, гуммиарабик и др. Однако растворы ВМС принципиально отличаются от коллоидных растворов. Частицы (мицеллы) в коллоидных системах – это агрегаты молекул. В растворах ВМС эти частицы представляют собой отдельные гигантских размеров молекулы. Растворы ВМС – это гомогенные, термодинамически обратимые, равновесные, устойчивые без стабилизаторов системы.

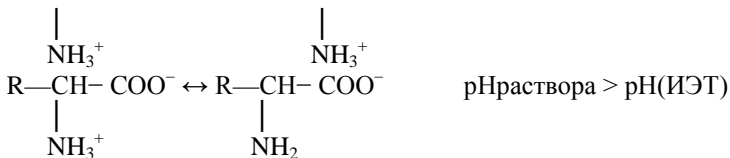
Все ВМС делятся на природные, искусственные и синтетические. К числу важнейших природных полимеров относятся целлюлоза, крахмал, белки. Особо важную группу ВМС представляют белки, относящиеся к группе высокомолекулярных электролитов.

Молекулы белков состоят из аминокислот, в состав которых входят основные $-\text{NH}_2$ и кислотные $-\text{COOH}$ группы. В связи с этим белки являются амфотерными соединениями. В зависимости от рН среды макромолекулы белка диссоциируют по кислотному или основному типу. В кислой среде молекула белка заряжается положительно, а в щелочной – отрицательно. При определенном значении рН среды степень диссоциации по кислотному и основному типу имеет одинаковое значение. В этом случае макромолекула белка становится электро-нейтральной, наступает изоэлектрическое состояние (ИЭС).

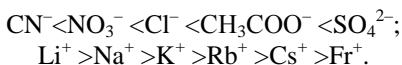
В ИЭС все свойства растворов белков резко меняются: уменьшается вязкость, увеличивается склонность к коагуляции и т. д. Значение рН, соответствующее ИЭС белка, называется изоэлектрической точкой (ИЭТ). Белки, как правило, проявляют в большей степени кислотные свойства, чем основные, и поэтому в этом случае ИЭТ белков лежит ниже 7. Так, например, ИЭТ некоторых белков имеют следующие значения рН: казеин – 4,6; желатин – 4,7; альбумин яйца – 4,8; гемоглобин – 6,7 и т. д.

Если $\text{pH} < \text{ИЭТ}$, то белок приобретает положительный заряд. В случае, если $\text{pH} > \text{ИЭТ}$ – белок заряжается отрицательно. При $\text{pH} = \text{ИЭТ}$ белок электронейтрален.





Растворы ВМС находятся в термодинамическом равновесии и обладают большой устойчивостью, как и истинные растворы. Устойчивость ВМС нарушается под влиянием различных факторов: изменение температуры, добавление солей и др. Выпадение в осадок ВМС под действием концентрированных солей (электролитов) называется высаливанием. Высаливание вызвано тем, что ионы добавляемых солей, гидратируясь, отнимают воду у ВМС и раствор становится перенасыщенным. Это приводит к выпадению полимера в осадок. Чем сильнее гидратируется ион, тем сильнее его высаливающее действие. По высаливающему действию анионы и катионы располагаются в лиотропные ряды:



Высаливающее действие анионов сильнее, чем катионов. Высаливание – процесс обратимый, при добавлении воды осадок снова переходит в раствор.

Необратимое нарушение устойчивости белков под воздействием некоторых факторов: нагревание, действие спирта, лучистой энергии и т. д. называется денатурацией.

Гелями и студнями называются твердообразные структуры, образованные коллоидными частицами или макромолекулами полимеров в форме пространственных сеток, ячейки которых обычно заполнены дисперсионной средой. Гели и студни обладают рядом общих структурно-механических свойств, в них протекают процессы диффузии, они характеризуются явлениями тиксотропии и синерезиса.

Гели отличаются от студней тем, что первые не способны к набуханию. Набухание – это самопроизвольный процесс поглощения студнем или высокополимером больших количеств жидкости с увеличением объема. Набухание является избирательным процессом, протекающим только в тех жидкостях, которые по отношению к ним служат растворителями. Различают два вида набухания:

1) ограниченное, при котором высокополимер поглощает определенный объем жидкости, но не растворяется в ней. Например, набухание зерен в воде, вулканизированного каучука в бензине;

2) неограниченное, при котором высокополимер полностью растворяется в жидкости. Например, набухание каучука в бензине, альбумина в воде.

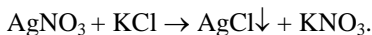
Процесс набухания зависит от природы высокополимера, температуры, внешнего давления, реакции среды и присутствия электролита, а также от формы и степени измельченности образца.

Для белков минимальная степень набухания проявляется в ИЭТ, так как в ней электрический заряд белка и степень гидратации минимальны. Нейтральные соли оказывают заметное влияние на набухание, особенно анионы. По действию на набухание анионы располагают в лиотропный ряд: $\text{HS}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{SO}_4^{2-}$. Анионы, стоящие до Cl^- , усиливают набухание высокополимера, а после – уменьшают его. Набухание характеризуется степенью набухания K .

Примеры решения задач

Пример 39. Напишите формулу мицеллы гидрозоля хлорида серебра, полученного при взаимодействии сильноразбавленного раствора хлорида калия с избытком нитрата серебра. Определите направление движения гранулы при электрофорезе.

Решение. 1. Запишите уравнение реакции, приводящей к получению золя, например:



2. Установить состав ядра коллоидной частицы. Это вещество, образующее осадок, – AgCl ; хлористое серебро имеет ионную кристаллическую решетку, состоит из ионов Ag^+ и Cl^- . Состав ядра – $m\text{AgCl}$ (m – некоторое число).

3. По условию задачи в избытке – AgNO_3 . Сравните ионы вещества, находящиеся в растворе в избытке, с ионами, входящими в состав ядра:

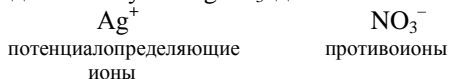


Одноименные или близкие по химической природе ионы могут быть ионами-стабилизаторами (потенциалопределяющими ионами), ионы-стабилизаторы в данном случае Ag^+ .

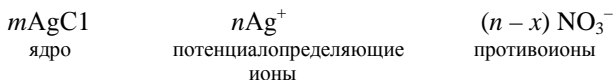
4. Запишите выделенные две части мицеллы – ядро и слой потенциалопределяющих ионов. В нашем случае это $m\text{AgCl}n\text{Ag}^+$.

5. Обратите внимание на заряд образующейся системы, в данном случае – положительный.

6. Определите противоионы. Это тоже ионы вещества, находящиеся в избытке. В данном случае AgNO_3 дает:

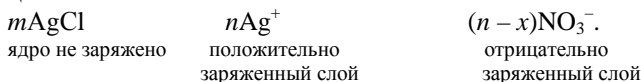


7. Продолжите схему строения мицеллы, записав слой противоионов:



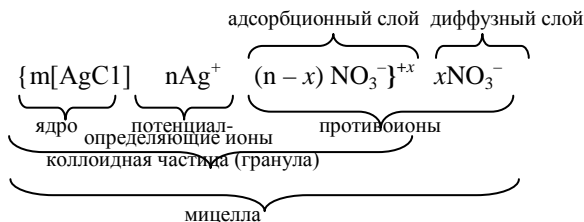
Противоионы взаимодействуют со слоем потенциалопределяющих ионов кулоновскими силами. Поэтому число этих ионов $(n-x)$ несколько меньше количества потенциалопределяющих ионов (n) .

8. Зафиксируйте знак заряда записанной системы – коллоидной частицы:



Поскольку $n > (n-x)$, то вся система заряжена положительно.

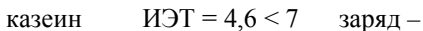
8. Завершите запись мицеллы, указав диффузный слой, который состоит из остальных противоионов.



Гранула заряжена положительно, поэтому при электрофорезе будет двигаться к катоду.

Пример 40. В растворе имеется смесь белков – казеин, глиадин и глобулин – с изоэлектрическими точками (ИЭТ), равными соответственно 4,6; 9,8; 5,4. К каким электродам будут двигаться молекулы аминокислот при электрофорезе в нейтральной среде (рН = 7)?

Решение. При величинах рН, больших, чем величина ИЭТ, молекула белка заряжена отрицательно, а при величинах рН, меньших, чем ИЭТ, – положительно. Значит, в нейтральной среде (рН = 7) будем иметь:



глобулин ИЭТ = 5,4 < 7 заряд –
 глиадин ИЭТ = 9,8 > 7 заряд +.

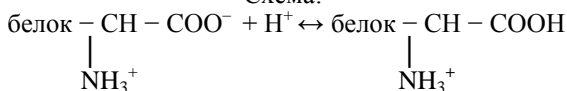
Таким образом, при электрофорезе казеин и глобулин будут двигаться к аноду, а глиадин – к катоду.

Пример 41. Получен золь гемоглобина в буферном растворе с рН 3,5. Какой заряд будут иметь частицы гемоглобина, если его изоэлектрическая точка находится при рН 6,7?

Решение. При величинах рН, больших, чем величина ИЭТ, молекула белка заряжена отрицательно, а при величинах рН меньших, чем ИЭТ, – положительно. Значит, при рН 6,7 будем иметь избыток H^+ :

ИЭТ = 6,7 > 3,5 заряд +

Схема:



Таким образом, при электрофорезе белок будет двигаться к катоду.

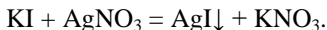
Пример 42. Определите знак заряда белка с изоэлектрической точкой (ИЭТ = 7,8), если белок помещен в раствор с концентрацией ионов водорода 10^{-5} моль/дм³.

Решение. Для определения знака заряда белка необходимо сравнить рН раствора с рН в изоэлектрической точке. Если рН раствора меньше рН (ИЭТ), то белок заряжен положительно. Если рН раствора больше рН (ИЭТ), то белок заряжен отрицательно.

Так как в растворе концентрация ионов водорода равна 10^{-5} моль/дм³, раствор имеет рН 5, что меньше рН(ИЭТ) 7,8, следовательно, в нашем случае белок заряжен положительно и при электрофорезе будет двигаться к катоду.

Пример 43. Золь иодида серебра получен смешиванием 25 см³ 0,008 н. раствора KI и 18 см³ 0,01 н. раствора AgNO₃. Напишите строение мицеллы, определите знак заряда гранулы. Определите, какой электролит Ca(NO₂)₂ или Na₂SO₄ имеет меньшее значение порога коагуляции.

Решение. Уравнение взаимодействия растворов электролитов имеет следующий вид:

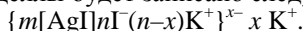


В осадок выпадает вещество AgI, следовательно, оно является ядром коллоидной частицы и заключается в квадратные скобки. Ядро адсорбирует на своей поверхности те ионы электролита, находящегося в избытке, которые способны достраивать кристаллическую решетку ядра. Эти ионы называют потенциалопределяющими, их записывают сразу после ядра, и они входят в адсорбционный слой. В нашем случае

в избытке находится иодид калия KI, что следует из сравнения химического количества взятых электролитов:

$$n(\text{KI}) = 25 \cdot 0,008 = 0,2 \text{ моль} > n(\text{AgNO}_3) = 18 \cdot 0,01 = 0,18 \text{ моль}.$$

При диссоциации KI образуются ионы K^+ и I^- , но достраивать кристаллическую решетку AgI могут только ионы I^- , значит иодид-ионы будут потенциалопределяющими ионами. Ионы K^+ , имеющие противоположный знак, являются противоионами. Часть противоионов $(n - x)$ располагаются в адсорбционном слое, а оставшаяся часть (x) – в диффузном слое. Ядро и адсорбционный слой образуют заряженную коллоидную частицу, которую также называют гранулой. Гранула заключается в фигурные скобки. Гранула будет заряжена отрицательно. Мицелла состоит из гранулы и диффузного слоя. Мицелла электронейтральна. Строение мицеллы будет записано следующим образом:



Так как гранула заряжена отрицательно, по правилу Шульце-Гарди коагуляция будет вызвана положительно заряженными ионами Ca^{2+} и Na^+ , а большей коагулирующей способностью обладает Ca^{2+} , следовательно, наименьший порог коагуляции имеет $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Пример 44. Порог коагуляции ($\gamma_{\text{к}}$) гидрозоля золота с отрицательно заряженными коллоидными частицами под действием KCl равен $2,30 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³. С помощью правила Шульце-Гарди рассчитайте для этого золя пороги коагуляции электролитами AlCl_3 и ZnSO_4 .

Решение. Коагулирующая способность иона зависит от величины его заряда. Чем больше заряд иона, тем больше его коагулирующая способность, а значит, меньше порог коагуляции ($\gamma_{\text{к}}$). Количественно эта закономерность описывается эмпирическим правилом Шульце-Гарди: коагулирующее действие иона-коагулянта прямо пропорционально его заряду в шестой степени: $\gamma = f(z^6)$.

В первую очередь для заданных электролитов необходимо установить ионы, которые обладают коагулирующим действием. Так как коллоидная частица гидрозоля золота имеет отрицательный заряд, то такими ионами будут катионы, для соли KCl – однозарядный катион K^+ , для соли ZnSO_4 – двухзарядный катион Zn^{2+} , для соли AlCl_3 – трехзарядный катион Al^{3+} .

Следовательно, порог коагуляции ZnSO_4 ($\gamma_{\text{кп}}$) в 64 раза меньше порога коагуляции KCl ($\gamma_{\text{к}}$):

$$\gamma_{\text{ZnSO}_4} = 2,3 \cdot 10^{-2}/2^6 = 3,59 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3,$$

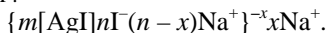
а порог коагуляции AlCl_3 ($\gamma_{\text{кп}}$) в 729 раз меньше, чем $\gamma_{\text{к}}$ KCl.

$$\gamma_{\text{AlCl}_3} = 2,3 \cdot 10^{-2}/3^6 = 3,15 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль/м}^3.$$

Пример 45. В разбавленный раствор NaI (вещество А) медленно вводит раствор AgNO_3 (вещество В), в результате образуется AgI (гидрозоль С). Напишите формулу мицеллы, укажите знак заряда коллоид-

ной частицы. Какой из указанных электролитов-коагуляторов: NaF, Ca(NO₃)₂, K₂SO₄ обладает наименьшим порогом коагуляции для AgI (гидрозоля С)?

Решение. В избытке раствор NaI, и формулу мицеллы золя запишем следующим образом :



Так как коллоидная частица заряжена отрицательно, то по правилу Шульце-Гарди коагуляцию образовавшегося золя будут вызывать катионы и тем быстрее, чем больше заряд катиона. Из предложенных электролитов-коагуляторов наибольшим положительным зарядом обладает ион Ca²⁺, следовательно, электролит Ca(NO₃)₂ будет обладать наименьшим порогом коагуляции.

Задачи

421. Для получения гидрозоля иодида серебра смешали 20 см³ 0,005 н. раствора нитрата серебра с 50 см³ 0,1 н. раствора иодида калия. Напишите схему строения мицеллы этого золя. Определите заряд гранулы и направление ее движения при электрофорезе.

422. Золь бромида серебра получен смешиванием 20 см³ 0,005 н. раствора нитрата серебра и 30 см³ 0,0025 н. раствора бромида калия. Напишите схему строения мицеллы полученного золя и определите направление движения гранулы бромида серебра при электрофорезе.

423. Золь бромида серебра получен сливанием равных объемов 0,01 н. раствора RbBr и 0,0005 н. раствора AgNO₃. Напишите формулу мицеллы и укажите название всех ее слоев. Получен золь гемоглобина в буферном растворе с pH 3,5. Какой заряд будут иметь частицы гемоглобина, если его изоэлектрическая точка находится при pH 6,7?

424. Напишите формулу мицеллы, полученной сливанием равных объемов 0,0004 н. раствора бромида рубидия и 0,01 н. раствора нитрата серебра. Назовите все слои мицеллы.

425. Напишите схему строения мицеллы гидрозоля бромида серебра, полученного при взаимодействии разбавленного раствора нитрата серебра с избытком бромида калия. Назовите все слои мицеллы.

426. Напишите формулу мицеллы сульфата бария, полученного при смешивании 2 дм³ 0,1 н. раствора хлорида бария с таким же объемом 0,5 н. раствора серной кислоты. Укажите название всех слоев мицеллы.

427. Напишите формулу мицеллы хлорида серебра, полученного при смешивании 0,2 дм³ 0,1 н. раствора хлорида калия и 1 дм³ 0,1 н. раствора нитрата серебра. Определите направление движения гранулы при электрофорезе. Укажите название всех слоев мицеллы.

428. Золь гидроксида железа(III) получен сливанием 100 см^3 0,15 н. раствора гидроксида аммония и 100 см^3 0,3 н. раствора хлорида железа(III). Напишите формулу мицеллы полученного золя. Укажите название всех слоев мицеллы.

429. Получен золь желатина в буферном растворе с pH 3. Какой заряд будут иметь частицы желатина, если изоэлектрическая точка его находится при pH 4,7?

430. Казеин, изоэлектрическая точка которого находится при pH = 4,9, поместили в раствор, в котором концентрация гидроксидных ионов в 10 раз больше, чем в воде. Как заряжен казеин в растворе?

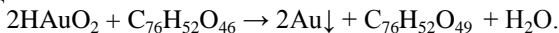
431. Получен золь глобулина в буферном растворе с pH 3,0. Какой заряд будут иметь частицы глобулина, если его изоэлектрическая точка находится при pH 6,8?

432. Изоэлектрическая точка казеина равна 4,6. Его поместили в буферный раствор с pH = 6,8. Какой заряд будет иметь казеин? Покажите это схематически.

433. Золь иодида серебра получен путем сливания равных объемов 0,008 M раствора иодида калия и 0,01 M раствора нитрата серебра. Какой из электролитов – 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.

434. Напишите формулу мицеллы золя золота, стабилизированного KAuO_2 . Какой из электролитов NaCl , BaCl_2 или AlCl_3 будет иметь меньший порог коагуляции для данного золя и почему? Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы.

435. Золь золота получают восстановлением золотой кислоты танином по реакции



Определите знак заряда коллоидной частицы, напишите формулу мицеллы, если пороги коагуляции растворов электролитов следующие (γ , моль/дм³): KNO_3 – 3,0; BaCl_2 – 0,05; $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ – 0,004.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Белясова, Н. А. Биохимия и молекулярная биология: учеб. пособие / Н. А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
2. Березин, Б. Д. Курс современной органической химии: учеб. пособие / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. – Москва: Высш. шк., 1999. – 768 с.
3. Грандберг, И. И. Органическая химия: учебник / И. И. Грандберг. – 6-е изд., стереотип. – Москва: Дрофа, 2004. – 672 с.
4. Ким, А. М. Органическая химия: учеб. пособие / А. М. Ким. – 3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
5. Практикум по общей и биоорганической химии: учеб. пособие / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – Москва: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
6. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: учебник / В. И. Слесарев. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2001. – 784 с.
7. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие / А. Р. Цыганов [и др.]. – Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
8. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.
9. 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

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ И ТИПОВЫЕ ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ МОДУЛЕЙ.....	5
Раздел 1. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.....	18
Тема 1. Теоретические основы органической химии.....	18
Тема 2. Углеводороды.....	27
Тема 3. Спирты и фенолы. Альдегиды и кетоны. Карбоновые кислоты.....	34
Тема 4. Липиды.....	40
Тема 5. Углеводы. Аминокислоты и пептиды.....	41
Тема 6. Аминокислоты и пептиды.....	44
Тема 7. Гетероциклические соединения.....	48
Раздел 2. ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.....	50
Тема 8. Агрегатные состояния вещества.....	50
Тема 9. Химическая термодинамика и термохимия.....	55
Тема 10. Свойства растворов.....	62
Тема 11. Электрическая проводимость растворов электролитов.....	79
Тема 12. Электрохимия.....	83
Тема 13. Поверхностные явления.....	92
Тема 14. Коллоидные системы и их получение.....	97
Тема 15. Растворы высокомолекулярных соединений.....	103
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	111