

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И КАДРОВ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»

Кафедра химии

О. В. Поддубная, И. В. Ковалёва, Т. В. Булак

ХИМИЯ

ОБЩАЯ ХИМИЯ. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Методические указания
по изучению дисциплины и выполнению контрольной работы
для студентов специальностей
1-74 03 01 Зоотехния,
1-74 03 03 Промышленное рыбоводство*

Горки
БГСХА
2014

УДК 546+547.19(072)

ББК 24я73

П44

*Рекомендовано методической комиссией
агробиологического факультета.
Протокол № 7 от 26 сентября 2014 г.*

Авторы:

кандидаты сельскохозяйственных наук, доценты

О. В. Поддубная, И. В. Ковалёва;

кандидат химических наук, доцент *Т. В. Булак*

Рецензент:

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *Д. С. Долина*

Поддубная, О. В.

П44

Химия. Общая химия. Основные методы аналитической химии: методические указания по изучению дисциплины и выполнению контрольной работы / О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак. – Горки : БГСХА, 2014. – 128 с.

Приведена краткая и доступная информация по изучению разделов «Общая химия» и «Основные методы аналитической химии» дисциплины «Химия». Комплексно рассмотрены теоретические вопросы курса, что позволит студентам-заочникам понять и усвоить материал, который изложен в соответствии с современным уровнем химической науки и требованиями, предъявляемыми к подготовке высококвалифицированных специалистов.

Для студентов специальностей 1-74 03 01 Зоотехния, 1-74 03 03 Промышленное рыбоводство.

УДК 546+547.19(072)

ББК 24я73

ВВЕДЕНИЕ

Химия – наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их закономерности на основании общих принципов развития природы и естествознания. Являясь теоретической основой всей химической науки, она имеет собственные методы исследования.

Основная цель изучения дисциплины заключается в приобретении навыков использования методов теоретического и экспериментального исследования в химии, применения основных законов химии для решения прикладных задач, а также выполнения химических экспериментов и обработки их результатов.

Задача химической подготовки современного специалиста должна заключаться в формировании у него химического мышления, помогающего ему решать вопросы качества и надежности различных препаратов, а также многообразные частные проблемы физиологического и биохимического направления.

Изучение химического состава неорганических веществ и живых организмов, а также закономерностей химических реакций, лежащих в основе биохимических превращений, дает возможность управлять процессами жизнедеятельности с целью повышения продуктивности животноводства, птицеводства и рыбоводства. Знание химии также необходимо для успешного последующего изучения специальных дисциплин.

Данный курс объединяет два раздела учебной программы дисциплины: общую химию и основные методы аналитической химии. При самостоятельном освоении материала студенту-заочнику целесообразно сначала ознакомиться с программой и далее работать с учебником, изучая отдельные темы. Основным видом учебных занятий слушателей заочного факультета является самостоятельная работа над учебным материалом. В курсе химии она складывается из следующих элементов: изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям; выполнение заданий аудиторной контрольной работы; выполнение лабораторного практикума; индивидуальные консультации; посещение лекций; сдача экзамена по всему курсу.

В данных методических указаниях, составленных в соответствии со стандартами и учебной программой, студентам предлагается теоретический минимум по разделам общей химии и основных методов ана-

литической химии дисциплины «Химия», а также методика выполнения заданий аудиторной контрольной работы по основным темам, что позволит самостоятельно и качественно выполнить задания.

Построение контрольных заданий рассчитано на постепенное усвоение студентами всех тем разделов. В результате изучения дисциплины 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-зоотехников в сельском хозяйстве и рыбоводов.

Важнейшим средством оценки результативности самостоятельной работы студента-заочника является выполнение аудиторной контрольной работы, которая дополняет и уточняет цель обучения, определяет требования к учебной деятельности, а также обозначает путь достижения учебных результатов.

Для повышения степени самостоятельности и качества в изучении дисциплины студентами заочной формы обучения выполнение контрольной работы по общепринятому подходу заменено выполнением аудиторной контрольной работы. На установочной лекции ведущий преподаватель кратко, но в полном объеме программы рассматривает основные вопросы и задания дисциплины. В данной методической разработке даны подробные объяснения и рекомендации по выполнению заданий открытого типа по каждой теме и приведены тестовые задания.

В межсессионный период студент, самостоятельно прорабатывая конспект установочной лекции и пользуясь любым учебным пособием из предложенного списка литературы, отвечает на вопросы типового варианта аудиторной контрольной работы, который дан в конце методических указаний.

Во время сессии на первой лекции или лабораторном занятии каждому студенту-заочнику выдается **индивидуальный вариант** заданий аудиторной контрольной работы, который состоит из **15 тестов** с одним правильным ответом и **5 заданий**. В течение 45 минут аудиторного времени в присутствии преподавателя студенты, **пользуясь конспектом установочной лекции и методическими указаниями**, отвечают на контрольные задания. Ошибки и неточности в ответах студент исправляет сам при изучении конкретных тем на лабораторных занятиях, получая консультацию преподавателя. Правильно и грамотно

выполненная аудиторная контрольная работа является допуском к зачету.

Осознание студентом мотивации учения, понимание содержания и специфики учебных действий выступают важным условием эффективной организации самостоятельной работы, достижения более высоких учебных результатов.

Будущий специалист также должен ознакомиться с применением химических и физико-химических методов анализа при зоотехнических и биохимических исследованиях, а также исследованиях по контролю окружающей среды в зонах животноводства, птицеводства и рыбоводства.

В результате изучения дисциплины «Химия» студент должен **знать:**

- основные химические понятия и законы;
- наиболее важные термодинамические и кинетические закономерности химических процессов;
- коллигативные свойства растворов;
- свойства биогенных элементов и их соединений, представляющих наибольший интерес для специалистов сельского хозяйства;
- основные методы качественного и количественного анализа;
- иметь представление о биоэнергетике живого организма;
- иметь представление о коллоидных растворах и физико-химических особенностях поверхностных явлений.

Уметь:

- прогнозировать на основе законов стехиометрии и термодинамики протекание процессов;
- готовить растворы заданной концентрации;
- характеризовать специфическую роль биогенных элементов и их соединений в живых системах;
- проводить химические и физико-химические методы анализа при зоотехнических и биохимических исследованиях и исследованиях по контролю окружающей среды в зонах животноводства, птицеводства и рыбоводства.

Изучая курс химии, будущие специалисты приобретают базовые знания, являющиеся основой для понимания и усвоения общепрофессиональных и специальных дисциплин.

1. СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Раздел 1. ОБЩАЯ ХИМИЯ

1.1. Атомно-молекулярное учение

Химия как раздел естествознания – наука о веществах и их превращениях. Использование достижений химии в животноводстве, птицеводстве и рыбоводстве: биологически активные вещества, кормовые добавки, антиоксиданты, консерванты. Химия и экология: вопросы охраны окружающей среды в зонах промышленного животноводства, птицеводства и рыбоводства.

Основные понятия и законы стехиометрии. Эквивалент. Фактор эквивалентности. Молярная масса эквивалента. Закон эквивалентных отношений.

Важнейшие классы и номенклатура неорганических веществ.

1.2. Строение вещества: атом, химическая связь и строение молекул

Основные сведения о строении атомов. Квантовомеханическая теория строения атома. Квантовые числа. Принцип минимума энергии. Правило Клечковского. Принцип Паули. Правило Гунда. Электронные формулы.

Периодический закон и периодическая система. Энергетические характеристики атомов элементов. Изменение физико-химических свойств элементов в зависимости от их положения в периодической системе. Периодическая система и биогенные элементы.

Химическая связь: сущность, основные типы и особенности. Положения метода валентных связей (ВС). Ковалентная связь. Механизмы образования ковалентной связи: обменный, донорно-акцепторный, дативный, σ - и π - связь. Свойства ковалентной связи. Гибридизация (sp -, sp^2 -, sp^3 -, sp^3d^1 -, sp^3d^2 -) и форма (геометрия) молекул. Количественные характеристики химической связи. Полярность связи и степень окисления. Ионность связи. Ионная связь. Механизм образования. Отсутствие насыщенности и направленности. Единство природы ковалентной и ионной связей. Водородная связь: межмолекулярная и внутримолекулярная. Биологическое значение водородной связи. Межмолекулярные взаимодействия и их природа.

1.3. Основы биоэнергетики: химическая термодинамика и кинетика химических реакций

Понятия: система; термодинамические функции и параметры. Внутренняя энергия системы. Энтальпия. Первый закон термодинамики. Тепловой эффект реакции, термохимические уравнения. Экзо- и эндотермические реакции. Стандартная энтальпия образования и сгорания веществ. Закон Гесса и его следствие. Направленность химических процессов. Энтропия как мера неупорядоченности системы. Второй закон термодинамики. Свободная энергия Гиббса. Экзергонические и эндэргонические процессы.

Биохимические аспекты основных принципов термодинамики. Расчет калорийности кормов. Применение калориметрии при исследовании процессов жизнедеятельности сельскохозяйственных животных, птиц и рыб. Сопряженные реакции. Макроэргические соединения. Роль АТФ в обмене веществ. Понятие о гомеостазе.

Понятие о скорости химической реакции (средняя, мгновенная); факторы, от которых она зависит. Закон действующих масс. Правило Вант-Гоффа, температурный коэффициент. Энергия активации, уравнение Аррениуса. Молекулярность и порядок реакции. Катализ и катализаторы. Гомогенный и гетерогенный катализ, механизм действия катализатора. Ферменты – биологические катализаторы. Особенности кинетики ферментативных реакций.

Реакции обратимые и необратимые. Состояние химического равновесия для обратимой реакции. Константа равновесия. Принцип Ле-Шателье. Применение законов равновесия к живым системам. Автокаталитические биохимические процессы.

1.4. Растворы: состав, коллигативные свойства и ионные равновесия

Основные понятия: раствор, растворитель, растворенное вещество. Термодинамика процесса растворения. Истинные растворы. Жидкие растворы. Вода как растворитель и ее роль в жизнедеятельности организма. Гидратная теория растворов. Растворимость, влияние на растворимость веществ различных факторов: природы растворимого вещества и растворителя, температуры, давления. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри. Закон Сеченова. Способы выражения состава растворов.

Коллигативные свойства разбавленных растворов: диффузия, осмос, осмотическое давление (закон Вант-Гоффа). Онкотическое давление. Изотонические, гипертонические, гипотонические растворы; тургор, плазмолиз, гемолиз. Роль осмоса в биологических системах. Законы Рауля. Криоскопия. Эбуллиоскопия.

Свойства электролитов. Теория электролитической диссоциации. Степень диссоциации и факторы, влияющие на нее. Типы электролитов. Слабые электролиты. Равновесие в растворах слабых электролитов. Константа диссоциации. Закон разведения Оствальда. Ионное равновесие. Ионные уравнения. Образование осадка. Произведение растворимости. Ионное произведение воды. Водородный показатель и способы его определения. Сильные электролиты и их состояние в растворах. Изотонический коэффициент. Кажущаяся степень диссоциации сильных электролитов. Активность, коэффициент активности, ионная сила раствора.

Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза, рН растворов гидролизующих солей. Буферные растворы: классификация, механизм их действия, буферная емкость. Понятие о кислотно-основном равновесии крови. Ацидоз, алкалоз. Роль электролитов в жизнедеятельности организмов. Буферные системы организма животных, птиц и рыб.

1.5. Окислительно-восстановительные процессы

Основные понятия: степень окисления атома элемента; процессы окисления и восстановления; окислители и восстановители. Типы окислительно-восстановительных реакций (ОВР). Методы составления уравнений ОВР. Факторы, влияющие на протекание ОВР: концентрация реагента, температура, катализатор, характер среды.

Понятие о гальваническом элементе. Электрические потенциалы: стандартный электродный потенциал и водородный электрод; стандартный окислительно-восстановительный потенциал; диффузионный потенциал; мембранный потенциал. Уравнение Нернста. ЭДС окислительно-восстановительной реакции. Направление, протекание окислительно-восстановительных реакций.

Особенности окислительно-восстановительных процессов в живом организме. Понятие о биохимических редокс-системах. Взаимосвязь ЭДС реакции со свободной энергией Гиббса.

Электрическая проводимость растворов электролитов, удельная и эквивалентная электропроводимость, закон Кольрауша. Электропро-

водимость клеток и тканей животных. Кондуктометрические методы анализа.

1.6. Комплексные соединения и их свойства

Понятие о комплексных соединениях. Координационная теория Вернера. Теория кристаллического поля. Структура комплексного соединения: комплексообразователь, лиганды (адденды), внутренняя и внешняя сфера, координационное число комплексообразователя. Классификация и номенклатура комплексных соединений. Изомерия комплексных соединений. Магнитные свойства. Геометрия комплекса.

Вторичная диссоциация комплексных соединений. Устойчивость комплексных соединений: константа нестойкости, константа устойчивости.

Биологическая роль координационных соединений. Металлолигандный баланс (гомеостаз) и его нарушения. Металлоферменты, гемоглобин, хлорофилл, витамин В₁₂. Комплексные соединения как кормовые добавки и лекарственные средства.

1.7. Коллоидные растворы

Классификация дисперсных систем. Методы получения и очистки коллоидных растворов. Строение мицеллы лиофобных коллоидов. Молекулярно-кинетические свойства лиофобных коллоидных растворов: оптические свойства; электрокинетические свойства: электрофорез, электроосмос, изоэлектрическое состояние (ИЭС) и изоэлектрическая точка (ИЭТ).

Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов. Причины коагуляции. Виды и кинетика коагуляции. Электролитическая коагуляция. Порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди, коллоидная защита, флокуляция, пептизация. Взаимная коагуляция и ее значение.

Растворы высокомолекулярных соединений, биополимеры. Изоэлектрическая точка, набухание, устойчивость, высаливание, коацервация, осмотическое давление растворов биополимеров. Онкотическое давление крови.

1.8. Физико-химические основы поверхностных явлений

Свободная поверхностная энергия и поверхностное натяжение. Сорбция и ее виды: абсорбция и адсорбция. Адсорбция на границе

раздела жидкость – газ, адсорбция на границе твердое тело – раствор. Молекулярная адсорбция из растворов на твердых адсорбентах. Адсорбция ионов из растворов. Ионно-обменная адсорбция. Поверхностно-активные вещества. Хроматография.

1.9. Химия биогенных элементов

Распространенность химических элементов в природе. Понятия: макроэлемент, микроэлемент, органоген, металлы жизни, биогенные элементы. Элементы, являющиеся органогенами, металлами жизни, токсикантами. Закономерности распределения биогенных элементов по s-, p-, d-блокам. Строение атомов каждого органогена, его основные валентные состояния и характерные особенности образуемых им химических связей. Кислотно-основные, окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства органогенов и их соединений. Специфическая роль каждого органогена и его соединений в живых системах.

s-элементы. Общая характеристика элементов 1-А группы. Водород и его соединения. Уникальность свойств водорода.

Вода, геометрия и дипольный момент молекулы. Структура льда и жидкой воды. Химические свойства воды. Пероксид водорода. Окислительно-восстановительная двойственность. Кислотные свойства. Ингибирование ферментов. Применение пероксида водорода в ветеринарии.

Особенности химии лития. Натрий. Калий. Энтальпии гидратации ионов. Физические и химические свойства калия и натрия. Взаимосвязь ионов калия и натрия в биологических системах. Применение соединений калия и натрия в технологии переработки продуктов животноводства, птицеводства и рыбоводства.

Общая характеристика элементов II-А группы. Щелочно-земельные металлы. Энтальпии гидратации и комплексообразующая способность ионов. Гидриды, оксиды, пероксиды, гидроксиды, соли. Растворимость солей. Изоморфное замещение ионов кальция ионами стронция в биологических системах. Биологическое значение кальция и магния. Жесткость воды. Методы определения и устранения жесткости. Влияние жесткости воды на живые организмы.

p-элементы. Элементы III-А группы. Общая характеристика. Особенности химии бора. Соединения бора. Гидриды, оксиды, борные кислоты, соли. Бор как акцептор. Бор – микроэлемент. Использование соединений бора для дезинфекции и в качестве консервирующего

средства. Алюминий. Амфотерность гидроксида. Алюминаты. Квасцы. Стремление к комплексообразованию. Применение соединений алюминия в ветеринарии, для очистки воды.

Элементы IV-A группы. Общая характеристика. Углерод – главный органоген клетки. Аллотропия. Бинарные соединения. Оксиды углерода. Угольная кислота и ее соли. Циановодородная кислота. Родановодородная кислота и ее соли. Кремний. Бинарные соединения. Диоксид кремния. Кремниевые кислоты и их соли. Токсичность свинца и его соединений.

Элементы V-A группы. Общая характеристика. Азот и его соединения. Круговорот азота в природе. Азот: физические и химические свойства, инертность азота. Бинарные соединения азота: гидриды, оксиды. Соли аммония. Их свойства. Гидролиз. Термическое разложение. Азотная и азотистая кислоты. Нитриты и нитраты, их токсическое действие. Азотные удобрения. Фосфор. Аллотропия. Бинарные соединения. Оксиды. Кислородсодержащие кислоты фосфора и их соли. Роль фосфора в живом организме: макроэргические свойства фосфатов. Фосфорные удобрения, кормовые фосфаты. Общая характеристика и биологическая роль: мышьяк, сурьма, висмут. Токсичность этих элементов.

Общая характеристика элементов VI-A группы. Кислород. Строение молекулы кислорода, ее парамагнитные свойства. Химические свойства кислорода. Оксиды, пероксиды, надпероксиды. Озон, его свойства, проблема защиты озонового слоя. Сера и ее соединения. Круговорот серы в природе. Бинарные соединения серы. Сероводород, его химические свойства. Сероводородная кислота. Ее соли. Сульфаны, полисульфиды. Диоксид и триоксид серы. Сернистая, серная кислоты и их соли; использование сульфатов как лечебных препаратов. Окислительные свойства концентрированной серной кислоты. Тиосерная кислота, ее восстановительные и кислотные свойства. Пиросульфаты. Персульфаты. Биологические аспекты химии серы. Селен как микроэлемент, его роль в организме. Использование соединений селена в ветеринарии.

Элементы VII-A группы. Общая характеристика. Сравнительная характеристика физико-химических свойств галогенов, их токсическое действие на живые организмы. Биологическая роль галогенов. Галогеноводороды. Плавиковая кислота, фториды. Соляная кислота, хлориды, их биологическая роль. Кислородсодержащие соединения галогенов: оксиды, кислоты, соли. Использование соединений галогенов.

Биологическая роль и применение галогенов и их соединений в зоотехнии и ветеринарии.

d-элементы. Общая характеристика. Строение, общие свойства d-металлов жизни и их соединений. Химизм их биологической роли в организме. Зависимость кислотно-основных, окислительно-восстановительных и комплексообразующих свойств металлов и их соединений от строения их атомов и химизм токсического действия соединений металлов.

Медь, характеристика ее соединений. Медь – важнейший микроэлемент. Применение соединений меди в сельском хозяйстве. Бактерицидные свойства соединений серебра.

Цинк. Характеристика соединений цинка. Амфотерность оксида и гидроксида цинка. Применение соединений цинка в сельском хозяйстве. Цинк как микроэлемент.

Ртуть. Свойства ртути и ее соединений. Токсические свойства ртути. Соединения ртути как лекарственные препараты.

Хром. Характеристика соединений хрома в различной степени окисления (II, III, IV). Хромовые кислоты, хроматы, дихроматы, их окислительные свойства.

Марганец. Характеристика соединений марганца в степени окисления +2, +4, +6, +7. Марганцевая кислота, перманганат калия и их окислительные свойства. Биологическая роль марганца.

Железо – важнейший микроэлемент. Свойства соединений железа, железо как комплексообразователь. Гемоглобин и железосодержащие ферменты.

Кобальт как микроэлемент. Образование комплексных соединений, витамин B₁₂.

Молибден. Биоконплексы молибдена. Каталитическое действие.

Раздел 2. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

2.1. Общие вопросы теории

Предмет аналитической химии. Ее научное и практическое значение. Агрохимические и сельскохозяйственные лаборатории.

Общая характеристика реакций в растворе. Осаждение и растворение малорастворимых соединений. Качественный и количественный анализы. Методы подготовки пробы к анализу.

2.2. Качественный анализ

Предмет и задачи качественного анализа. Особенности аналитических реакций и их характеристика. Требования к аналитическим реакциям. Общие и частные аналитические реакции. Чувствительность, селективность реакций, открываемый минимум, предельное разбавление. Факторы, влияющие на чувствительность реакций и способы ее увеличения.

Анализ «сухим» и «мокрым» способом. Дробный и систематический анализ. Классификация катионов и анионов на аналитические группы. Групповые реагенты. Использование аналитических реакций в зоотехнической практике, при анализе токсических веществ.

Общая характеристика и общие реакции изучаемых катионов (NH^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Hg_2^{2+}). Характерные реакции этих катионов.

Общая характеристика и общие реакции изучаемых анионов (BO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^-). Характерные реакции этих анионов.

2.3. Количественный анализ

Предмет и задачи количественного анализа. Классификация и сравнительная характеристика методов количественного анализа.

Гравиметрический анализ. Понятие о методе гравиметрии. Основные этапы гравиметрического анализа. Отбор средней пробы, взятие навески, растворение навески, выбор осадителя, выбор осаждаемой формы, условий осаждения. Кристаллические и аморфные осадки, проверка полноты осаждения. Фильтрование и промывание осадков, высушивание и прокаливание. Расчеты в гравиметрическом анализе, использование в клинико-биохимических исследованиях, при анализе зольности и влажности кормов.

Титриметрический анализ. Объемный титриметрический анализ. Основные понятия: рабочие (титрованные) и исследуемые растворы, точка эквивалентности, индикаторы. Способы приготовления титрованных растворов (растворы стандартные и стандартизированные), мерная посуда. Общие приемы и способы титрования (прямое, обратное, заместительное). Вычисления в титриметрическом анализе.

Метод кислотно-основного титрования, (ациди- и алкалометрия), рабочие растворы, кривые титрования, выбор кислотно-основного ин-

дикатора. Использование метода кислотно-основного титрования для определения карбонатной жесткости воды, для анализа крови, молока и др.

Комплексонометрия. Сущность и возможности метода. Основные титранты и первичные стандарты метода (комплексон II, трилон Б). Индикаторы метода и принцип их действия. Особенности комплексонометрического титрования. Использование метода для определения общей жесткости воды, для анализа биологических объектов.

Оксидиметрия. Характеристика метода. Константа равновесия окислительно-восстановительных реакций. Перманганатометрия, иодометрия, нитритометрия: сущность метода, рабочие титрованные растворы, условия проведения титрования. Индикаторы метода оксидиметрии.

2.4. Физико-химические методы анализа

Сущность и их классификация. Характеристика и сравнительная оценка физико-химических методов анализа.

Оптические (спектральные) методы анализа. Фотометрия: теоретические основы метода, закон Бугера-Ламберта-Бера. Оптическая плотность, выбор условий проведения измерений, метод калибровочного графика, метод эталонного раствора. Фотоэлектроколориметрия, турбидиметрия, нефелометрия, спектрофотометрия, атомно-абсорбционная фотометрия. Использование оптических методов исследования в зоотехнии при исследовании кормов, молока и других биологических объектов. Рефрактометрия. Потенциометрия.

Хроматография, теоретические основы метода, хроматография как метод разделения и анализа веществ. Сущность и классификация хроматографии. Использование хроматографии при анализе биологических объектов.

Примеры применения различных методов количественного анализа при составлении полноценных рационов кормления, а также для диагностики и лечения заболеваний сельскохозяйственных животных, птиц и рыб; в общей гигиене промышленного животноводства, птицеводства и рыбоводства; для оценки качества видов животноводческой продукции.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МИНИМУМ

2.1. Основные химические понятия и законы стехиометрии. Важнейшие классы и номенклатура неорганических веществ

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

Атомная частица – мельчайшая, химически неделимая частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Следует различать электронейтральные атомные частицы – атомы и заряженные атомные частицы – атомные ионы.

Атом – мельчайшая, электронейтральная, химически неделимая частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Примеры атомов: H, F, Ca.

Атомный ион – мельчайшая, заряженная, химически неделимая частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Примеры атомных ионов: H^+ , Al^{3+} , S^{2-} , F^- .

Общий признак атомных частиц – наличие в них одного ядра. Важнейшими количественными характеристиками любой атомной частицы являются «*протонное число*» Z (число протонов в ядре, его положительный заряд) и «*массовое число*» A (общее число протонов и нейтронов (N) в ядре):

$$A = Z + N.$$

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

Постоянная атомной массы (m_u , u) – физическая величина, численно равная одной двенадцатой массы атома нуклида $^{12}_6C$:

$$m_u = \frac{m_a(^{12}_6C)}{12} = \frac{1,9926 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{12} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = u.$$

Раньше эту величину называли «атомная единица массы» (*a. e. m.*), или «углеродная единица» (*у. e.*). В биологической литературе встречается еще одно устаревшее название этой величины – «Дальтон» (Da).

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

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

Молекула – мельчайшая, способная к самостоятельному существованию частица, обладающая всеми химическими свойствами и химическим составом данного вещества. В большинстве случаев молекулы состоят из нескольких химически связанных атомов, например: H_2O ; C_3H_8 ; P_4O_{10} ; C_{60} . Однако известны и одноатомные молекулы, к которым относятся атомы «благородных газов» – He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn – и атомы ртути Hg, содержащиеся в ее пара́х. В состав молекул могут входить атомы одного или нескольких химических элементов.

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

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

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

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

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

В настоящее время известно более 45 миллионов индивидуальных веществ. Подавляющее большинство из них (приблизительно 98 %) относится к органическим веществам, остальные – к неорганическим.

В зависимости от числа химических элементов, образующих вещества, последние делятся на простые и сложные. Простое вещество образовано атомами одного элемента, сложное – атомами разных элементов. Известно около 550 простых веществ, что намного больше числа известных элементов. Причина этого в том, что некоторым элементам соответствует несколько простых веществ. Такое явление называется аллотропией, а сами простые вещества, образованные атомами одного элемента, – его аллотропными модификациями.

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

Для описания пространственного строения любого твердого кристаллического вещества используется понятие «кристаллическая решетка».

Кристаллическая решетка вещества – пространственная модель его кристалла, представляющая собой условный каркас, в узлах которого находятся молекулы, атомы или ионы, образующие данное вещество.

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

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

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

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

Химическая формула – графическое изображение состава и (или) строения вещества с помощью символов химических элементов и математических знаков (цифр, скобок, штрихов, точек).

Различают несколько типов химических формул.

Стехиометрические формулы (формулы состава) отражают качественный и количественный состав веществ с помощью символов химических элементов, цифр, скобок и точек, например: $C_6H_{12}O_6$, $(NH_4)_2CO_3$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Различают *простейшие (эмпирические)* и *молекулярные* стехиометрические формулы, например: CH_2O и $C_6H_{12}O_6$.

Структурные формулы (формулы строения) отображают порядок

(последовательность) соединения атомов в молекулах или в атомных кристаллах с помощью символов элементов, штрихов и цифр. Различают сокращенные и развернутые структурные (графические) формулы (рис. 1, *a*, *б*).

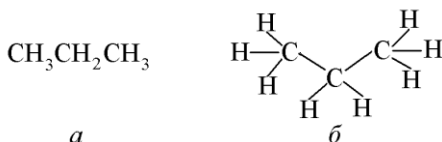


Рис. 1. Сокращенная (*a*) и развернутая (*б*) структурные формулы молекулы пропана

Формульная единица вещества (ФЕ) – реальная или условная частица вещества, состав которой определяет его химическую формулу. К реальным формульным единицам относятся молекулы (в случае веществ молекулярного строения) и атомы (в случае простых веществ атомного строения). Например, формульной единицей воды является ее молекула H_2O , формульной единицей кремния – его атом Si . К условным формульным единицам относят группы атомов или ионов, входящих в состав сложных веществ немолекулярного строения. Например, формульной единицей карбоната калия K_2CO_3 является условная частица, состоящая из двух катионов калия и одного карбонат-аниона, т. е. группа ионов состава K_2CO_3 . Формульной единицей оксида кремния (IV) SiO_2 является условная частица, состоящая из одного атома кремния и двух атомов кислорода, т. е. группа атомов состава SiO_2 .

Одной из важных величин в химии является количество вещества, единицей измерения которого является моль. Химическое количество вещества $n(\text{X})$ – величина, равная отношению числа ФЕ данного вещества X к постоянной Авогадро; 1 моль любого вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов). Число частиц $6,02 \cdot 10^{23}$ называется числом Авогадро (N_A). Число частиц N (атомов, молекул) в данном количестве вещества (n) определяется по формуле $N = N_A \cdot n$. Обратите внимание на различие понятий «моль» и «1 моль». Моль – единица химического количества вещества, но 1 моль – порция вещества, содержащая $6,02 \cdot 10^{23}$ его формульных единиц.

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

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

Единица молярной массы – г/моль. *Физический смысл молярной массы*: она численно равна массе вещества, взятого в количестве 1 моль. Молярная масса, выраженная в граммах на моль, равна относительной молекулярной массе вещества M (г/моль) = M_r . Числовые значения молярных масс всех сложных веществ и простых веществ молекулярного строения совпадают с соответствующими числовыми значениями относительных молекулярных масс.

Значения молярных масс простых веществ немолекулярного строения численно равны соответствующим значениям относительных атомных масс, например: $A_r(\text{Si}) = 28,085$ и $M(\text{Si}) = 28,085$ г/моль.

Связь между молярной массой вещества (M) и количеством этого вещества (n) определяется следующей зависимостью: $n = m \cdot M$, где m – масса вещества, г.

Молярный объем вещества (V_M) – физическая величина, численно равная отношению объема данного вещества X к его химическому количеству:

$$V_M(X) = \frac{V(X)}{n(X)}.$$

Единицы молярного объема – см³/моль, дм³/моль, м³/моль. Например, $V_M(\text{CO}_2)_{(н.у.)} = 22,392$ дм³/моль.

Введение в химию понятия «эквивалент» позволило сформулировать закон эквивалентов: вещества друг с другом взаимодействуют в строго пропорциональных соотношениях. При решении задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона: отношения масс веществ, вступивших в реакцию, прямо пропорционально отношению молярных масс их эквивалентов: $m_1/m_2 = M_{\text{экв1}}/M_{\text{экв2}}$. **Эквивалент** – условная или реальная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции соответствует одному катиону H^+ , а в окислительно-восстановительной реакции – одному электрону. Реальная частица – молекула, атом или ион, условная частица – определенная часть молекулы, атома или иона. **Фактор эквивалентности ($f_{\text{экв}}$)** – доля условной или реальной частицы эквивалента вещества:

$$f_{\text{экв}} = 1/z,$$

где z – количество передаваемых частицей в реакции электронов или протонов;

$$f_{\text{экв}} \text{ обычно меньше или равен } 1; f_{\text{экв}}(\text{O}^{2-}) = 1/2.$$

Молярная масса эквивалента ($M_{\text{экв}(X)}$) – это молярная масса 1 моль эквивалента вещества: $M_{\text{экв}(X)} = M_{(X)} \cdot f_{\text{экв}}$.

При вычислении молярных масс эквивалентов веществ необходимо учесть следующее:

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

2) молярная масса эквивалента кислоты равна:

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

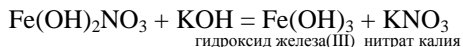
3) молярная масса эквивалента основания равна:

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

4) молярная масса эквивалента соли равна:

$$M_{\text{ЭКВ (соли)}} = M_{\text{(соли)}} \cdot f_{\text{ЭКВ(соли)}}, \text{ где } f_{\text{ЭКВ (соли)}} = 1 / (\text{число Me} \cdot \text{степень окисления Me});$$

5) молярная масса эквивалента сложного вещества в общем случае не является величиной постоянной, а зависит от химической реакции, в которой принимает участие данное соединение. Для нитрата дигидроксожелеза(III)



$f_{\text{ЭКВ(Fe(OH)}_2\text{NO}_3)} = 1/1$; $M_{\text{ЭКВ(Fe(OH)}_2\text{NO}_3)} = M_{\text{(Fe(OH)}_2\text{NO}_3)} \cdot f_{\text{ЭКВ}} = 305 \cdot 1/1 = 305$ г/моль;
количество вещества эквивалента $\text{Fe(OH)}_2\text{NO}_3$ равно 1.

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

количество вещества эквивалента KOH равно 1;

6) эквивалентные объемы газов $V_{\text{ЭКВ}}(\frac{1}{2} \text{H}_2) = 11,2$ л/моль;

$$V_{\text{ЭКВ}}(\frac{1}{4} \text{O}_2) = 5,6 \text{ л/моль}.$$

Типовое задание. Рассчитайте факторы эквивалентности и молярные массы эквивалентов веществ:

а) в соединениях:

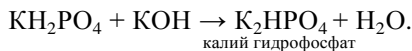
$$\text{CrO}_3 : M_{\text{ЭКВ(CrO}_3)} = 1/6 \cdot 52 + \frac{1}{2} \cdot 16 = 16,7 \text{ г/моль};$$

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

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

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

б) по реакции



Молярная масса эквивалента сложного вещества зависит от химической реакции, в которой принимает участие данное соединение. Например, для калий дигидрофосфата $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

калий гидрофосфат

$$f_{\text{ЭКВ(KH}_2\text{PO}_4)} = 1/1; M_{\text{ЭКВ(KH}_2\text{PO}_4)} = M_{\text{(KH}_2\text{PO}_4)} \cdot f_{\text{ЭКВ}} = 136 \cdot 1/1 = 136 \text{ г/моль};$$

количество вещества эквивалента KH_2PO_4 равно 1.

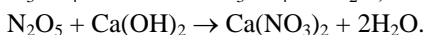
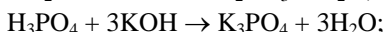
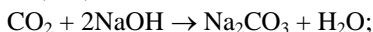
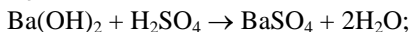
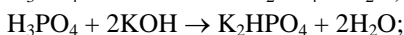
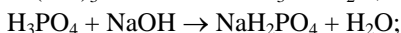
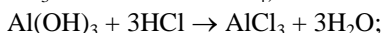
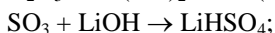
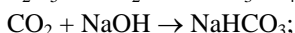
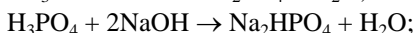
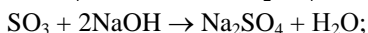
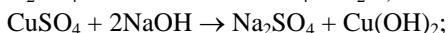
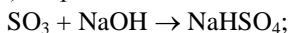
$f_{\text{эвб(КОН)}}=1/1$; $M_{\text{эвб(КОН)}}=56 \cdot 1/1=56$ г/моль;
количество вещества эквивалента КОН равно 1.

Задание для самостоятельной работы

Рассчитайте факторы эквивалентности и молярные массы эквивалентов веществ:

а) в соединениях: SO_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, B_2O_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, P_2O_5 , $\text{Al}(\text{NO}_2)_3$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Cr_2O_3 , SO_3 , H_2SiO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Na_2CO_3 , Cl_2O_5 , H_3PO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Cr_2O_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, HClO_4 , B_2O_3 , CrO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, H_2SO_3 , MnO_3 , HClO_3 , BaCl_2 ;

б) по реакции:



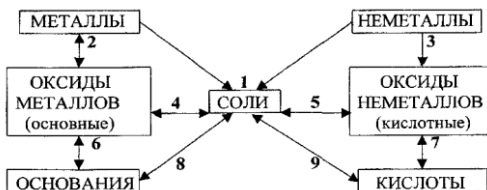
Основой химических веществ являются химические соединения. В настоящее время известно более 20 миллионов химических соединений, большинство из них являются органическими. Тем не менее несколько миллионов химических соединений относится к неорганическим веществам. Несмотря на столь многочисленный состав,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

Металлы и неметаллы простые вещества

Оксиды
Основания
Кислоты
Соли

} сложные
 вещества

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



Неорганические вещества подразделяются на простые, состоящие из атомов одного элемента (O_2 , Cl_2 , S_8 , P_4 , O_3 , Cu и т. д.), и сложные, состоящие из атомов нескольких элементов ($NaCl$, K_2CO_3 , $(NH_4)_2Cr_2O_7$ и т. д.).

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

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

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

Сложные вещества разнообразны; в школьном курсе химии подробно изучаются оксиды, основания, кислоты и соли.

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

Например, CaO , Fe_2O_3 , N_2O , P_2O_5 .

Оксиды классифицируют по свойствам на *несолеобразующие* (безразличные), которым не соответствуют кислоты, основания и соли (это N_2O , NO , CO , SiO), и *солеобразующие*. Последние делятся на:

- *кислотные*, которым соответствуют кислоты; они образованы неметаллами и переходными элементами в степенях окисления более +4 (например, CO_2 , CrO_3 , Mn_2O_7 , SO_3);

- *основные*, которым соответствуют основания; они образованы металлическими элементами и переходными элементами в степенях окисления меньше +3 (например, K_2O , CaO , CuO , MnO);

- *амфотерные*, которым соответствуют амфотерные гидроксиды; они образованы переходными элементами с постоянными степенями окисления (ZnO , Al_2O_3 , BeO) и с переменными степенями окисления +3, +4 (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2). К амфотерным оксидам относится также вода (H_2O).

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

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

Кислоты классифицируют:

1) по составу кислотного остатка на *кислородсодержащие*, например, H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , и *бескислородные*, например, H_2S , HCl , HBr ;

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

- одноосновные: HCl , HNO_3 , CH_3COOH ;

- двухосновные: H_2S , H_2SO_4 ;

- трехосновные: H_3PO_4 ;

3) по степени диссоциации:

- сильные: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI ;

- средние: H_2SO_3 , H_3PO_4 ;

- слабые: HF , H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3 , органические кислоты.

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

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

Основания классифицируют:

1) по растворимости:

- нерастворимые: $\text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{Mg}(\text{OH})_2$;

- растворимые: KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$;

2) по степени диссоциации:

- сильные (щелочи): NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$;

- слабые: NH_4OH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$;

3) по числу гидроксильных групп:

- однокислотные: NaOH , KOH ;

- двухкислотные: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$;

- трехкислотные: $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

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

По составу соли бывают:

средние (нормальные) – содержат катионы одного вида и анион кислотного остатка: Na_2SO_4 , KCl , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, NH_4Cl ;

кислые – от средних солей отличаются наличием катиона водорода:

NaHSO_4 , CaHPO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$;

основные – от средних солей отличаются наличием гидроксид-аниона: AlOHSO_4 ; MgOHCl , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$;

двойные – содержат катионы двух видов: KNaSO_4 , $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$;

смешанные – содержат анионы двух видов: CaOCl_2 , $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)\text{F}$;

комплексные – содержат комплексный ион: $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Номенклатура – совокупность правил, на основании которых дают названия веществам. Номенклатура может быть систематическая (международная), рациональная и тривиальная (исторически сложившиеся названия).

Оксиды с помощью *систематической номенклатуры* называют с использованием числительных, обозначающих количество атомов каждого элемента: 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта, 9 – нона, 10 – дека. CO_2 – диоксид углерода; N_2O_5 – пентаоксид диазота.

По *рациональной номенклатуре* после слов «оксид ...» указывается степень окисления элемента, образующего оксид: CO_2 – оксид углерода(IV), N_2O_5 – оксид азота(V). Если степень окисления у элемента постоянна, она не указывается: CaO – оксид кальция.

Тривиальные названия: CO – угарный газ; CO_2 – углекислый газ; SiO_2 – кремнезем, кварц; Al_2O_3 – глинозем; CaO – жженная известь, негашеная известь; N_2O – веселящий газ.

Основания по *рациональной номенклатуре* называют так: «гидроксид ...», затем в скобках указывается степень окисления металла. При постоянной степени окисления она не указывается. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – гидроксид железа(II); $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – гидроксид железа(III); NaOH – гидроксид натрия; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – гидроксид аммония. *Тривиальные названия*: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – нашатырный спирт; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – гашеная известь, известковая вода (в растворе); NaOH – едкий натр; KOH – едкое кали.

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

(-н, -ов, -ев – высшие кислоты; -ист; -оват; -оватист – невысшие кислоты): H_2SO_4 – серная; H_2SO_3 – сернистая; HNO_3 – азотная; HNO_2 – азотистая. Бескислородные кислоты называются элементарводородными: H_2S – сероводородная; HCl – хлороводородная. *Тривиальные названия:* HF – плавиковая кислота; HCl – соляная кислота; HCN – синильная кислота; H_2SO_4 – купоросное масло; CH_3COOH – уксусная кислота.

Формулы с названиям кислот и кислотных остатков приведены в табл. 1.

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

Названия кислот	Формулы кислот	Названия кислотных остатков средних солей
Фтороводородная (плавиковая)	HF	Фторид
Хлороводородная (соляная)	HCl	Хлорид
Бромоводородная	HBr	Бромид
Иодоводородная	HI	Иодид
Циановодородная	HCN	Цианид
Сероводородная	H_2S	Сульфид
Селеноводородная	H_2Se	Селенид
Угльная	H_2CO_3	Карбонат
Кремниевая	H_2SiO_3	Силикат
Ортофосфорная	H_3PO_4	Ортофосфат
Азотная	HNO_3	Нитрат
Азотистая	HNO_2	Нитрит
Серная	H_2SO_4	Сульфат
Сернистая	H_2SO_3	Сульфит
Хромовая	H_2CrO_4	Хромат
Дихромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихромат
Марганцовая	HMnO_4	Перманганат

Соли по рациональной номенклатуре называют с помощью латинских корней элементов и разных суффиксов: -ид – бескислородные соли, -ит – соли невысших кислот, -ат – соли высших кислот, далее указывается катион и его степень окисления (если она переменная): NaCl – хлорид натрия; Na_2SO_3 – сульфит натрия; Na_2SO_4 – сульфат натрия; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – нитрат железа(III).

В названиях кислых солей используется префикс гидро-:

NaHCO_3 – гидрокарбонат натрия.

В названиях основных солей – префикс гидроксо-:

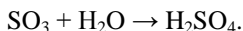
CuOHCl – гидроксохлорид меди (II).

Тривиальные названия: NaCl – поваренная соль; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – медный купорос; CaCO_3 – мел, мрамор, известняк; HgS – киноварь;

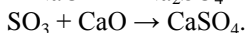
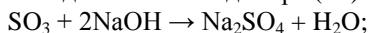
Na_2CO_3 – кальцинированная сода; NaHCO_3 – питьевая (пищевая, чайная) сода; KClO_3 – бертоллетова соль; KMnO_4 – марганцовка.

Химические свойства оксидов

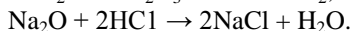
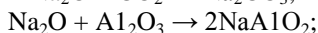
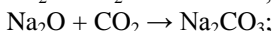
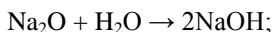
Кислотные оксиды реагируют со щелочами; основными и амфотерными оксидами; с водой, если образующаяся кислота растворима. Например:



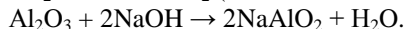
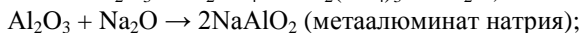
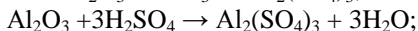
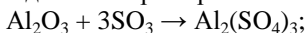
Кислотный остаток SO_4^{2-} будет присутствовать в продуктах кислотно-основных взаимодействий оксида серы(VI).



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



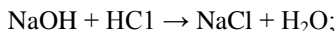
Амфотерные оксиды реагируют с кислотами, щелочами, кислотными и основными оксидами. Например:

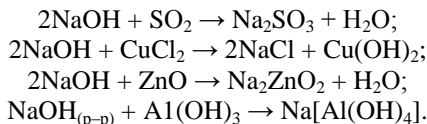


Al_2O_3 соответствует амфотерный гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$, который в виде кислоты можно записать как H_3AlO_3 . Из этой формулы нужно вычесть H_2O , останется HAlO_2 . AlO_2^- будет кислотным остатком в продуктах реакций оксида алюминия с основаниями и основными оксидами.

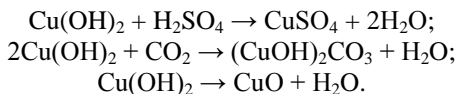
Химические свойства оснований

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

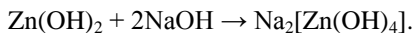




Нерастворимые основания реагируют с кислотами, некоторыми кислотными оксидами, разлагаются при нагревании на воду и оксид металла:

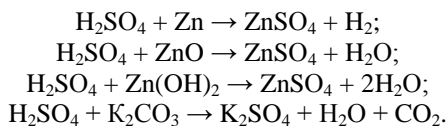


Амфотерные гидроксиды обладают свойствами нерастворимых оснований, но дополнительно могут вступать в реакции комплексообразования со щелочами:



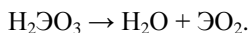
Химические свойства кислот

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

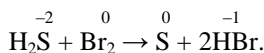


Кремниевая кислота может реагировать только со щелочами, так как нерастворима.

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

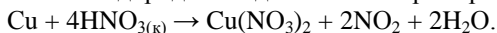


Бескислородные кислоты обладают восстановительными свойствами:



Концентрированные серная и азотная кислоты являются сильными окислителями. Азотная кислота может взаимодействовать с металлами:

ми, стоящими в ряду напряжений как до, так и после водорода; при этом образуются соль, вода и продукт восстановления азота (+5) (NH_3 , N_2 , N_2O , NO , NO_2), который зависит от активности металла и концентрации кислоты. При взаимодействии концентрированной азотной кислоты с металлами водород не выделяется. Например:

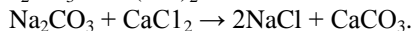
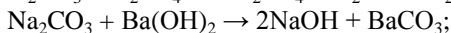


Концентрированная серная кислота при взаимодействии с металлами образует соль, воду и продукт восстановления серы (+6) (H_2S , S , SO_2):

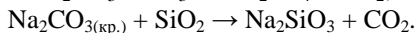
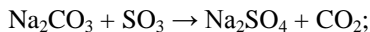


Химические свойства солей

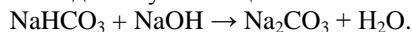
Соли вступают в реакции обмена с кислотами, щелочами, другими солями, если при этом образуются газ, осадок или малодиссоциирующее вещество:



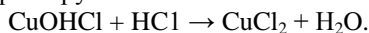
Соли слабых кислородсодержащих кислот могут взаимодействовать с оксидами, соответствующими более сильным или менее летучим кислотам:



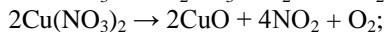
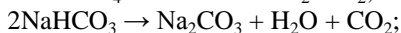
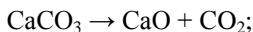
Кислые соли взаимодействуют со щелочами:

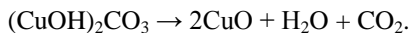


Основные соли реагируют с кислотами:

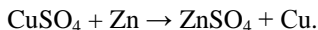


Многие соли разлагаются (нерастворимые карбонаты, силикаты, сульфиты, сульфаты тяжелых металлов, все нитраты, все соли аммония, кислые соли разлагаются на кислоту и среднюю соль, основные соли – на оксид металла и кислоту):





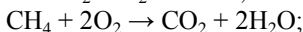
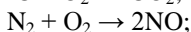
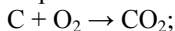
Соли вступают в реакции замещения с металлами, если металл в составе соли менее активен, чем простое вещество:



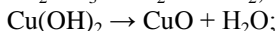
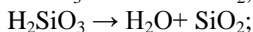
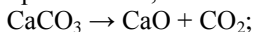
Получение оксидов, оснований, кислот, солей

Оксиды получают:

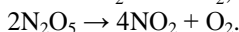
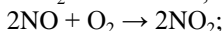
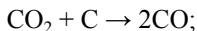
1) горением и окислением простых и сложных веществ:



2) разложением некоторых кислот, оснований, солей:

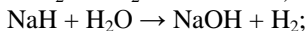
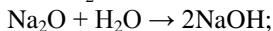
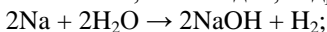


3) из других оксидов восстановлением, окислением или разложением:

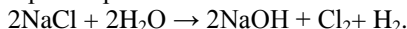


Щелочи получают:

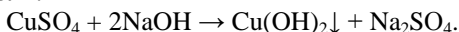
1) взаимодействием металлов, их оксидов, гидридов с водой:



2) электролизом растворов солей:

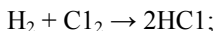


Нерастворимые основания получают действием щелочей на соответствующие соли:

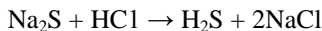


Бескислородные кислоты получают:

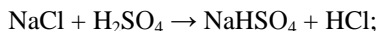
1) прямым синтезом:



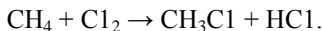
2) вытеснением из солей более сильными кислотами:



или менее летучими кислотами:

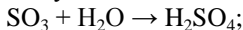


3) как побочный продукт галогенирования алканов:

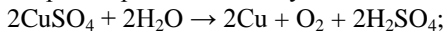


Кислородсодержащие кислоты получают:

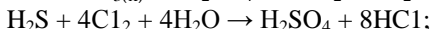
1) гидратацией соответствующих оксидов (ангидридов):



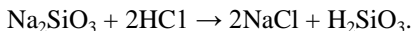
2) электролизом растворов соответствующих солей:



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



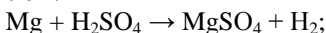
4) вытеснением из солей более сильными или менее летучими кислотами:



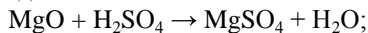
Существует огромное количество способов получения солей.

Наиболее типичные из них – взаимодействие:

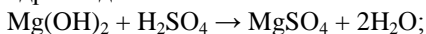
1) кислоты с металлом:



2) кислоты с оксидом металла:



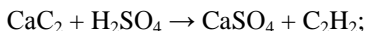
3) кислоты с гидроксидом металла:



4) кислоты с солью:



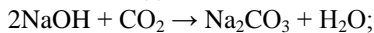
5) кислоты с солеподобным веществом (гидридом, пероксидом, карбидом и т. д.):



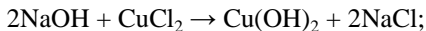
6) щелочи с неметаллом:



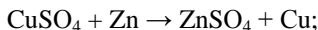
7) щелочи с кислотным оксидом:



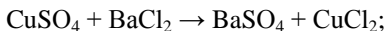
8) щелочи с солью:



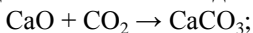
9) соли с металлом:



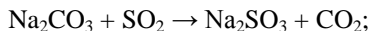
10) соли с солью:



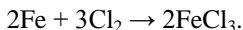
11) кислотного оксида с основным оксидом:



12) кислотного оксида с солью:

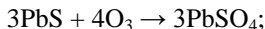


13) металла с неметаллом:

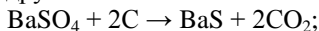


Реже используются такие способы, как:

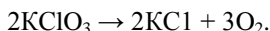
1) окисление другой соли:



2) восстановление другой соли:

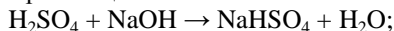


3) разложение другой соли:

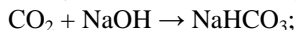


Кислые соли получают:

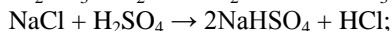
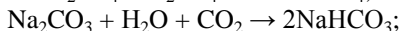
1) неполной нейтрализацией кислот:



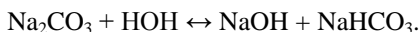
2) неполной нейтрализацией кислотных оксидов:



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

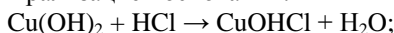


4) гидролизом солей:

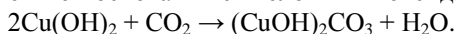


Основные соли получают:

1) неполной нейтрализацией оснований:



2) взаимодействием оснований с кислотными оксидами:



Задание. Дайте названия веществам: Cr_2O_3 ; CuSO_4 ; H_3PO_4 .

Решение. $\text{Cr}_2^{+3}\text{O}_3^{2-}$ – это оксид; определим степень окисления хрома: она равна +3, значит, вещество называется «оксид хрома(III)».

CuSO_4 – это соль серной кислоты; определим степень окисления меди; она равна +2. Вещество называется «сульфат меди(II)».

H_3PO_4 – формула фосфорной кислоты.

Задание. Составьте формулы веществ по названиям:

а) оксид азота(III);

б) гидроксид меди(II);

в) гидроксид алюминия;

г) фосфат кальция;

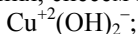
д) гидросульфат калия.

Решение.

а) оксид азота(III): запишем азот и кислород рядом, проставим их степени окисления, несем их крест-накрест:



б) гидроксид меди(II): запишем рядом знак меди и гидроксо-группу OH, проставим степени окисления, несем крест-накрест:

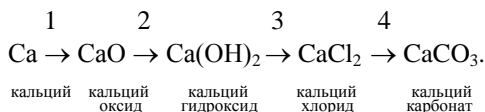


в) гидроксид алюминия: степень окисления алюминия не указана, так как она постоянна и равна номеру группы в периодической системе, т. е. +3: $\text{Al}^{+3}(\text{OH})_3^{-1}$;

д) фосфат кальция: запишем рядом кальций и кислотный остаток фосфорной кислоты PO_4^{3-} . Степень окисления кальция равна номеру группы, т. е. +2, степень окисления PO_4 равна числу атомов водорода в кислоте, т. е. -3. Несем степени окисления крест-накрест и составим формулу: $\text{Ca}^{+2}_3(\text{PO}_4)_2^{3-}$;

е) гидросульфат калия: запишем рядом калий, водород (гидро), сульфат (остаток серной кислоты). Проставим их степени окисления: $\text{K}^+\text{H}^+\text{SO}_4^{2-}$. HSO_4 возьмем в скобки и определим суммарный заряд этого иона (+ -2) = -1. Несем степени окисления крест-накрест и составим формулу: $\text{K}^+(\text{HSO}_4)^-$.

Типовое задание. Составьте уравнения реакций, соответствующих схемам превращений. Дайте названия исходных и конечных продуктов.



1. $2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$.
2. $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$.
3. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
4. $\text{CaCl}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{KCl}$.

Задания для самостоятельной работы

Составьте уравнения реакций, соответствующих схемам превращений. Дайте названия исходных и конечных продуктов.

1. $\text{Cu} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO}$.

2. $\text{Mg} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{O}_2$.
3. $\text{C} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2$.
4. $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnCl}_2$.
5. $\text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4$.
6. $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$.
7. $\text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2$.
8. $\text{Ca} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$.
9. $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$.
10. $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{ZnSO}_4$.

2.2. Строение атома

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

Было экспериментально доказано (Э. Резерфорд, 1911 г.), что атом состоит из положительно заряженного тяжелого ядра и легкой оболочки из отрицательно заряженных электронов; масса ядра примерно в 2000 раз больше массы электронов, а заряды ядра и электронной оболочки равны между собой. Ядро атома, в свою очередь, состоит из положительно заряженных частиц – **протонов (p)** и незаряженных частиц – **нейтронов (n)**, имеющих примерно одинаковые массы.

Атомы химических элементов состоят из положительно заряженных ядер и окружающих их отрицательно заряженных электронов. Положительный заряд ядра равен сумме отрицательных зарядов, окружающих ядро электронов, поэтому атом в целом электронейтрален. Заряд электрона равен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Согласно современным представлениям, электрон имеет двойственную корпускулярно-волновую природу.

Свойства элементарных частиц

Частица (символ)	Местоположение в томе	Относительный заряд	Относительная масса (а. е. м.)
<i>Протон (p)</i>	<i>Ядро</i>	<i>+1</i>	<i>1</i>
<i>Нейтрон (n)</i>	<i>Ядро</i>	<i>0</i>	<i>1</i>
<i>Электрон (ē)</i>	<i>Оболочка</i>	<i>-1</i>	<i>0</i>

Природа элемента, его основные химические свойства определяются числом протонов в ядре, равным его заряду Z . Атомы, имеющие одинаковый заряд ядра (или число протонов в ядре), относятся к одному и тому же элементу. Атомы одного и того же элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но различное число нейтронов в ядре (N), называются *изотопами*. Например, изотопами элемента кальция являются $^{40}_{20}\text{Ca}$ ($20p + 20n$), $^{42}_{20}\text{Ca}$ ($20p+22n$) и $^{43}_{20}\text{Ca}$ ($20p+23n$). Обратите внимание: состав ядра изотопа указывается цифрами перед символом элемента. При этом верхний индекс обозначает общее число протонов и нейтронов (нуклонов). Сумму протонов (Z) и нейтронов (N), содержащихся в ядре атома, называют массовым числом (A). Нижний индекс обозначает число протонов (Z), а разность между ними равна числу нейтронов ($N = A - Z$).

В настоящее время для всех элементов известны изотопы: всего около 300 устойчивых и более 1400 неустойчивых (радиоактивных). Определяют их по массам (масс-спектрометрия), а радиоактивные – по спектрам излучения. Схематическое изображение орбиталей с учетом их энергии называется энергетической диаграммой атома. Она отражает взаимное расположение уровней и подуровней энергии. На схеме орбитали обозначают в виде ячеек, а электроны – в виде стрелок (рис. 2).

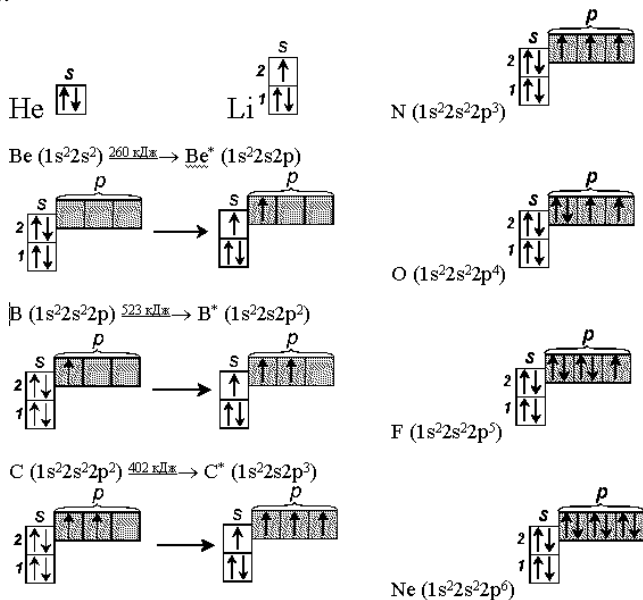


Рис. 2. Электронные конфигурации атомов и распределение электронов по орбитальям в атомах гелия и элементов второго периода

Электрон может занять любую свободную орбиталь, но, согласно принципу минимума энергии, всегда предпочитает ту орбиталь, у которой энергия ниже. Принцип Паули ограничивает число электронов на каждой орбитали. Поэтому в одной ячейке (на атомной орбитали) может быть только один или два электрона. На каждом s-подуровне (одна орбиталь) могут находиться два электрона, на каждом p-подуровне (три орбитали) – шесть электронов, на каждом d-подуровне (пять орбиталей) – десять электронов.

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

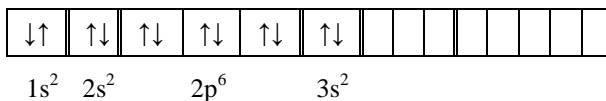
Электроны внешней оболочки, участвующие в образовании химических связей, называют валентными (валентность элемента равна числу связей, которые он способен образовать). Элементы, имеющие одинаковую электронную конфигурацию внешних оболочек и обладающие сходными физическими и химическими свойствами, объединены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

Пример. Запишите электронную формулу атома элемента с атомным номером 16. Валентные электроны подчеркните.

Решение. Атомный номер 16 имеет атом серы. Следовательно, заряд ядра равен 16. В целом атом серы содержит 16 электронов и 16 протонов. Электронная формула атома серы записывается: $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^4}$ (подчеркнуты валентные электроны).

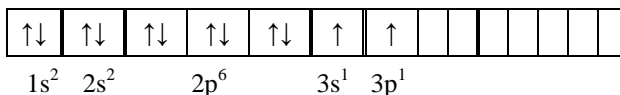
Типовое задание. Покажите строение электронной оболочки атома магния и возможное валентное состояние.

Порядковый номер атома магния 12, электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Так как последний электрон находится на s-подуровне, то магний относится к электронному s-семейству. Распределение электронов по квантовым ячейкам у атома магния в нормальном состоянии следующее:



Имеет все спаренные электроны, валентность равна 0.

Для атома магния характерно одно возбужденное состояние, которому соответствует следующее распределение электронов по квантовым ячейкам:



$Mg^* 3s^1 3p^1$ имеет два неспаренных электрона, валентность равна 2.

Задание для самостоятельной работы

Покажите строение электронной оболочки атомов следующих элементов и их возможные валентные состояния: алюминий, сера, кислород, бром, железо, фосфор, цинк, фтор, кальций, кремний, углерод, калий, селен.

2.3. Химическая термодинамика и биоэнергетика

Общие законы биохимической термодинамики дают зоотехнику ключ к пониманию энергетической стороны биохимических реакций в организме, процессов эмбриогенеза, регенерации и старения тканей, аналогичных процессов, протекающих в биосфере, а также возможность регулировать эти процессы проведением профилактических или исправляющих мероприятий.

Первое начало (или первый закон) термодинамики и есть закон сохранения энергии. Этот закон выполняется во всех явлениях природы и подтверждается всем опытом человечества. Ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом. Закон сохранения энергии

подтверждает положение о вечности и неуничтожаемости движения, поскольку энергия есть мера движения при его превращениях из одной формы в другую.

Термодинамика рассматривает преимущественно две формы, в виде которых совершается превращение энергии в теплоту и работу. Из постоянства запаса внутренней энергии изолированной системы непосредственно вытекает следующее: в любом процессе изменение внутренней энергии какой-нибудь системы равно разности между количеством сообщенной системе теплоты и количеством работы, совершенной системой: $\Delta U = Q - A$. Отсюда получаем $Q = \Delta U + A$. Это уравнение является математическим выражением первого начала термодинамики, которое в данном случае имеет следующую формулировку: подведенное к системе тепло Q идет на увеличение внутренней энергии системы ΔU и на совершение внешней работы A . При использовании уравнения первого начала термодинамики необходимо, чтобы все величины, входящие в это уравнение, были выражены в одних и тех же единицах энергии; чаще всего их выражают в джоулях.

Первое начало термодинамики имеет несколько формулировок, однако все они выражают одну и ту же суть: неуничтожаемость и эквивалентность энергии при взаимных переходах различных видов ее друг в друга.

В изолированной системе сумма всех видов энергии есть величина постоянная.

Во всех химических явлениях выполняется закон сохранения энергии. Соответственно и все законы термохимии являются следствием первого начала термодинамики.

В 1870 г. Лавуазье и Лаплас установили первый закон термохимии: количество тепла, необходимое для разложения сложного вещества на более простые, равно количеству тепла, выделяющемуся при его образовании из простых веществ.

Закон Лавуазье – Лапласа является частным случаем закона сохранения энергии. Он выполняется при образовании химических соединений из более сложных веществ. Например, теплота образования Li_2CO_3 из Li_2O и CO_2 равна 13 кДж. Для разложения же одного моля Li_2CO_3 на исходные оксиды Li_2O и CO_2 необходимо затратить также 13 кДж.

В 1836 г. Г. И. Гесс установил закон термохимии: тепловой эффект химических реакций зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому ре-

акция протекает. Этот закон также является частным случаем первого начала термодинамики применительно к химическим реакциям, протекающим в изохорных или изобарных условиях.

Закон Гесса имеет большое практическое применение. Он дает возможность вычислять тепловые эффекты, не проводя химических реакций. Этот закон выполняется также в физиологии и биохимии. Количество теплоты, получаемой от окисления пищевых продуктов в организме в результате целой серии сложных реакций, и количество теплоты, выделяемое при сжигании этих веществ в калориметрической бомбе, оказались тождественными. В качестве продукта неполного окисления белков из организма выделяется мочевины. Именно этим объясняется, что при полном сжигании белка в калориметрической бомбе теплоты выделяется больше, чем при окислении его в живом организме.

В термохимических расчетах часто пользуются следствиями, которые непосредственно вытекают из закона Гесса.

Следствие первое. Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным, то разница между тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое. Это следствие используется в термохимических расчетах.

Пользуясь следствием из закона Гесса, можно рассчитать тепловые эффекты перехода из одного аллотропного состояния в другое. Так, при переходе от алмаза к графиту выделяется $\Delta H = -1,9$ кДж/моль; при переходе от графита к алмазу поглощается $\Delta H = 1,9$ кДж/моль.

Следствие второе. Если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к различным конечным, то разница между их тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое. Это следствие также используется при расчетах.

Закон Гесса дает возможность определять тепловые эффекты таких реакций, которые или не реализуемы, или не могут быть проведены чисто и до конца. На основании этого закона с термохимическими уравнениями можно производить те же действия, что и с обычными алгебраическими уравнениями. Для расчетов используют следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции $\Delta H_{\text{х.р.}}$ равен сумме теплот образования $\Delta H_{\text{обр.}}$ продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования $\Delta H_{\text{исх.}}$ исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \Sigma \Delta H_{\text{прод.}} - \Sigma \Delta H_{\text{исх.}}$$

Следует уяснить, что свойство вещества, отображающее состояние его внутренней структуры в связи с тепловым движением частиц, называется **энтропией**. Энтропия является мерой неупорядоченности системы. Такие процессы, как плавление, растворение, испарение (сублимация), химические реакции, идущие с увеличением объема системы, сопровождаются увеличением ее энтропии. И наоборот, процессы кристаллизации, конденсации, а также химические реакции, идущие с уменьшением объема, связаны с повышением упорядоченности в структуре системы – они сопровождаются уменьшением энтропии.

Изменение энтропии ΔS также подчиняется закону Гесса:

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \Sigma S^{\circ}_{\text{прод.}} - \Sigma S^{\circ}_{\text{исх.}}$$

Изложенное выше показывает, что на возникновение и направление химической реакции оказывает влияние, с одной стороны, стремление частиц к объединению (что приводит к уменьшению внутренней энергии и энтальпии), а с другой – стремление к максимальному разупорядоченному состоянию, т. е. к увеличению энтропии. Взаимосвязь этих величин (функций) выражается соотношением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Величина ΔG называется изобарно-изотермическим потенциалом, или энергией Гиббса. Итак, мерой химического сродства является убыль энергии Гиббса, или ΔG , которая зависит от природы вещества, его количества и температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = \Sigma \Delta G_{\text{прод.}} - \Sigma \Delta G_{\text{исх.}}$$

Самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения потенциала и, в частности, в сторону уменьшения ΔG . Если $\Delta G < 0$, процесс принципиально осуществим, если $\Delta G > 0$ – процесс самопроизвольно происходить не может. Чем меньше ΔG , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от состояния равновесия, при котором $\Delta G = 0$ и $\Delta H = T\Delta S$. Отсюда $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$.

Величины энтропии и энергии Гиббса (изобарного потенциала) зависят от условий, при которых протекает данная реакция. Поэтому для сравнения различных реакций берутся стандартные условия: температура $25^{\circ}\text{C} = 298\text{ K}$; парциальное давление газов – 760 мм рт. ст. Значение стандартных величин энтропии и изобарного потенциала образования химических соединений обозначают: S°_{298} , или $S^{\circ}\text{Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$, и

ΔG°_{298} , или ΔG° кДж/моль. Для простых веществ, устойчивых при стандартных условиях, ΔG° принимается равным нулю.

Термодинамические особенности открытых систем, характерные для живого организма, объясняют его устойчивость, позволяющую ему в течение многих лет сохранять определенный уровень работоспособности, а также относительное постоянство внутренней среды, называемое в биологии *гомеостазом*.

Гомеостаз – относительное динамическое постоянство состава и свойств внутренней среды организма, обуславливающее устойчивость его физиологических функций.

Таким образом, организм использует в своей жизнедеятельности обратимые биохимические процессы и их стремление к состоянию химического равновесия, но не допускает наступления устойчивого во времени химического равновесия, так как это состояние приведет к гибели организма. В то же время состояние гомеостаза поддерживается за счет баланса, т. е. необходимого соотношения между компонентами с противоположными (антагонистическими) свойствами. Так, в основе гомеостаза организма находятся следующие химические и физико-химические балансы: кислотно-основной, окислительно-восстановительный, металло-лигандный, гидрофильно-липофильный, водно-электролитный. В современной литературе понятия «баланс» и «гомеостаз» часто используются как синонимы.

Основные положения, следующие из законов термодинамики:

- развитие системы происходит под влиянием двух тенденций: стремления к минимуму энергии и к максимуму энтропии;
- экзэргонические реакции в организме протекают самопроизвольно, так как $\Delta G_p < 0$;
- эндэргонические реакции требуют подвода энергии, так как $\Delta G_p > 0$;
- состояние равновесия в обратимых процессах с позиции термодинамики характеризуется $\Delta G = 0$ и является энергетически самым выгодным, так как $G = \min$;
- биологические системы в стационарном состоянии характеризуются $\Delta S/\Delta t \rightarrow \min$, а в соответствии с законом сохранения $S + I = \text{const}$ для живых систем должна быть справедлива закономерность $\Delta I/\Delta t \rightarrow \max$ (в пределах соблюдения приведенного закона сохранения). При этом биологические системы организма далеки от состояния равновесия, что позволяет им оптимизировать свои характеристики и эволюционировать во времени.

Общие законы биохимической термодинамики дают биологу, зоологу, врачу-ветеринару и экологу ключ к пониманию энергетической стороны биохимических реакций в организме, процессов эмбриогенеза, регенерации и старения тканей, аналогичных процессов, протекающих в биосфере, а также возможность регулировать эти процессы осуществлением профилактических или исправляющих (лечебных) мероприятий.

При изучении данной темы необходимо знать сущность экзо- и эндотермических реакций, иметь представление о теплотах образования и сгорания сложных веществ. Особое внимание следует обратить на понимание важнейших термодинамических функций химических процессов: энтальпии, энтропии, свободной энергии Гиббса, а также на экзергонические и эндергонические реакции. Знать особенности протекания биохимических процессов в организме.

Типовое задание. Определите изменение энтропии (ΔS^0) в стандартных условиях для химической реакции $2C(\text{графит}) + 3H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$.

Энтропии веществ, участвующих в химической реакции:

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

Решение. Для реакции $2C(\text{графит}) + 3H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$ изменение энтропии = ΔS^0 реакции = $\sum S_{\text{прод.}}^0 - \sum S_{\text{исх.}}^0 = S^0(C_2H_6) - (2S^0(C) + 3 \cdot S^0(H_2)) = 229,5 - 2 \cdot 5,74 - 3 \cdot 130,6 = -173,78$ Дж/моль·К.

Задания для самостоятельной работы

1. Вычислите ΔH^0 хлорида аммония, если для реакции $NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(k)$ ΔH^0 реакции = $-176,93$ кДж/моль; $\Delta H^0(NH_3) = -46,19$ кДж/моль; $\Delta H^0(HCl) = -92,3$ кДж/моль.
2. Вычислите тепловой эффект реакции $Al_2O_3(k) + 3SO_3(g) \rightarrow Al_2(SO_4)_3(k)$, если $\Delta H^0(Al_2O_3) = -1675$ кДж/моль; $\Delta H^0(SO_3) = -395$ кДж/моль; $\Delta H^0(Al_2(SO_4)_3) = -3434$ кДж/моль.
3. Рассчитайте ΔG^0 реакции $N_2(g) + 2H_2O(ж) \rightarrow NH_4NO$ и сделайте вывод о возможности ее протекания, если $\Delta G^0(NH_4NO_3) = -115,94$ кДж/моль; $\Delta G^0(H_2O_{ж}) = -237,5$ кДж/моль.

4. Рассчитайте ΔS_{298}^0 реакции разложения бертолетовой соли $2\text{KClO}_3(\text{к}) \rightarrow 2\text{KCl}(\text{к}) + 3\text{O}_2(\text{г})$, если $S^0(\text{KClO}_3) = 142,97$ Дж/(моль·к); $S^0(\text{KCl}) = 82,68$ Дж/(моль·к); $S^0(\text{O}_2) = 205,03$ Дж/(моль·к).

5. Вычислите ΔG^0 системы $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$, если $\Delta G^0(\text{C}_2\text{H}_4) = 68,12$ кДж/моль; $\Delta G^0(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -237,5$ кДж/моль; $\Delta G^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -174,77$ кДж/моль.

6. В каком направлении идет процесс $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}) + 3\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, если $\Delta G^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -174,77$ кДж/моль; $\Delta G^0(\text{CO}_2) = -394,38$ кДж/моль; $\Delta G^0(\text{H}_2\text{O}) = -237,5$ кДж/моль?

2.4. Основы химической кинетики.

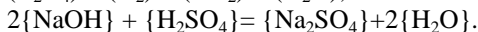
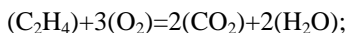
Химическое равновесие

При изучении этой темы необходимо обратить особое внимание на закон действующих масс, закономерности изменения условий реакции на ее скорость и использование принципа Ле-Шателье в различных случаях смещения химического равновесия. Необходимо также знать особенности протекания различных типов реакций: простых, сложных, гомогенных, гетерогенных, ферментативных, сопряженных.

Химические и биохимические реакции – это химическая форма движения материи, которая проявляется в превращении одних веществ в другие. Термодинамика предсказывает только возможность этих превращений с позиции их энергетики. В то же время необходимо знать, как это происходит и как быстро протекают эти превращения.

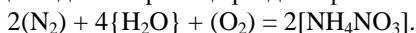
Химическая кинетика – это область химии, которая изучает механизм, скорость и закономерности протекания химических реакций во времени. Существуют два типа реакций:

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



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

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



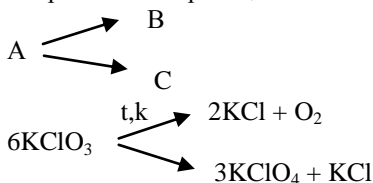
Различают элементарные и сложные химические процессы.

Элементарные (простые) реакции протекают в одну стадию и описываются одним химическим уравнением: $I_2 \rightarrow 2I$; $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$.

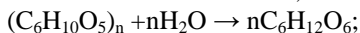
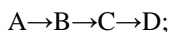
Сложные реакции протекают в несколько стадий и имеют столько же констант скорости. Скорость сложных реакций зависит или определяется **лимитирующей стадией** (это реакция, которая протекает с наименьшей скоростью).

Классификация сложных реакций:

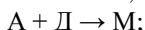
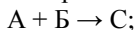
- параллельные реакции:



- последовательные реакции – протекают через ряд последовательных стадий:



- сопряженные реакции – всегда протекают одновременно:



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



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

Скорость химической реакции определяется изменением концентрации.

Средняя скорость гомогенной реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы. Обычно концентрацию выражают в моль на литр, а время – в секундах или минутах:

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

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

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

Более точно химическую реакцию характеризует мгновенная или истинная скорость, которая определяется как тангенс угла наклона касательной в любой точке кривой скорости реакции:

$$\pm \frac{\partial c}{\partial \tau} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Скорость реакции определяется концентрацией и природой реагирующих веществ, которые находятся в виде раствора.

На основе обширного экспериментального материала сформулирован основной закон химической кинетики – закон действующих масс, устанавливающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ с учетом их коэффициентов в виде степени.

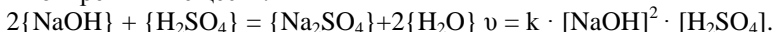
В общем виде скорость реакции $aA + bB + cC + \dots = fF + \dots$ по закону действующих масс характеризуется кинетическим уравнением

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_C^c,$$

где k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции.

Из последнего уравнения установлен физический смысл константы скорости k : она численно равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л или когда их произведение равно 1. Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора, но не зависит от их концентраций и давления.

Кинетическое уравнение описывает скорость конкретной реакции и для конкретных веществ:



В гетерогенных процессах в кинетическом уравнении не указывается концентрация твердого вещества:



Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции: концентрации, температуры, присутствия катализаторов, а также от некоторых других факторов (например, от давления – для газовых реакций, от степени измельчения – для твердых веществ).

Факторы, влияющие на скорость реакции:

- природа веществ;
- концентрация реагирующих веществ (согласно закону действующих масс с повышением концентрации реагирующих веществ скорость реакции увеличивается);

- давление (с повышением давления в газообразной системе скорость реакции увеличивается: во сколько раз увеличивается давление, во столько же раз увеличивается и концентрация газообразного вещества. Поэтому с повышением давления в системе скорость реакции увеличивается);

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

Энергия активации – энергия, которая необходима для преодоления энергетического барьера, т. е. для перехода частицы в активное состояние; она рассчитывается как разность между наименьшим избытком энергии (активных молекул) и энергией молекулы в стационарном состоянии.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 °С скорость большинства реакций увеличивается в 2–4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$, где v_1 и v_2 – скорости реакции соответственно при начальной (t_1) и конечной (t_2) температурах; γ – температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на 10 °С. Правило Вант-Гоффа является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции.

Сильное изменение скорости реакции с изменением температуры объясняет теория активации. Скорость реакции непосредственно зависит от значения энергии активации. Если оно мало, то за определенное время протекания реакции энергетический барьер преодолет большое число частиц и скорость реакции будет высокой, но если энергия активации велика, то реакция идет медленно. Энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называется энергией активации. Зависимость скорости реакции от температуры и энергии активации выражается **уравнением Аррениуса** $k = C \cdot e^{-E_{\text{акт}}/RT}$. Это уравнение для температур T_1 и T_2 может быть записано в удобной форме:

$$E = 2,3 R (T_1 \cdot T_2) / (T_1 \cdot T_2) \cdot \lg K_{T1} / K_{T2}.$$

Чем выше температура, тем быстрее молекулы достигают активного состояния. Реакции не могут идти самопроизвольно при нормальных условиях, если $E_{\text{акт}}$ больше 150 кДж, но скорость реакции можно определить и изменять также при низких T .

Катализатор – вещество, которое ускоряет химическую реакцию, но само не изменяется. **Катализ** – реакция с участием катализатора.

Особенности катализатора:

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

Сущность катализатора: катализатор с веществом образует комплекс или систему, которая обладает меньшей $E_{\text{акт}}$, в результате чего и увеличивается число активных молекул. По фазовому взаимодействию катализатора и субстрата различают:

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

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

Типовое задание. Запишите кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции $2(\text{H}_2) + (\text{O}_2) \rightarrow 2(\text{H}_2\text{O})$.

Как изменится скорость реакции, если увеличить давление в 3 раза?

Решение. По закону действующих масс для данной реакции скорость равна: $v = k[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$.

Пусть до изменения условий концентрация $[\text{H}_2]$ равна a , концентрация $[\text{O}_2]$ – v моль/л, тогда $v_1 = k \cdot a^2 \cdot v$.

После увеличения давления в 3 раза концентрация реагирующих веществ также увеличивается в 3 раза и составляет $[\text{H}_2] = 3a$; $[\text{O}_2] = 3v$.

Тогда $v_2 = k \cdot (3a)^2 \cdot 3v$; $v_2 = 27k \cdot a^2 \cdot v$.

$$\text{Сравним } \frac{v_2}{v_1} = \frac{27k \cdot a^2 \cdot v}{k \cdot a^2 \cdot v} = 27.$$

Находим, что скорость реакции увеличится в 27 раз.

Задача. Для некоторой реакции $\gamma = 3$. На сколько градусов надо повысить температуру, чтобы увеличить скорость реакции в 81 раз?

Решение. Согласно правилу Вант-Гоффа, скорость реакции зависит от температуры по уравнению $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$.

Найдем $v_2 / v_1 = \gamma^{\Delta t/10}$; $81 = 3^{\Delta t/10} \cdot \Delta t/10 = 4$; $\Delta t = 10 \cdot 4 = 40$ °C.

На 40 градусов надо повысить температуру, чтобы увеличить скорость реакции в 81 раз.

Задача. Как увеличится скорость реакции при повышении температуры с 10 °C до 70 °C, если $\gamma = 2$?

Решение. Согласно правилу Вант-Гоффа, скорость реакции зависит от температуры по уравнению $v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$.

По условию задачи $\Delta t = 70^\circ - 10^\circ = 60^\circ$ и $\gamma = 2$.

Тогда $v_2/v_1 = \gamma^{\Delta t/10} = 2^{60/10} = 64$.

При повышении температуры на 60°C скорость реакции увеличится в 64 раза.

Задания для самостоятельной работы

1. Запишите кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$. Как изменится скорость реакции, если давление повысить в 4 раза?

2. Запишите кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$. Как изменится скорость реакции, если концентрацию CO уменьшить в 4 раза?

3. Запишите кинетическое уравнение по закону действующих масс для реакции $\{\text{Na}_2\text{CO}_3\} + 2\{\text{HCl}\} \rightarrow 2\{\text{NaCl}\} + \{\text{H}_2\text{O}\} + \{\text{CO}_2\}$. Как изменится скорость реакции, если концентрацию кислоты увеличить в 3 раза?

4. Для реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$ определите изменение скорости реакции, если увеличить объем реакционной смеси в 3 раза.

Как изменится скорость реакции, если температуру увеличить на 50°C ($\gamma = 2$)?

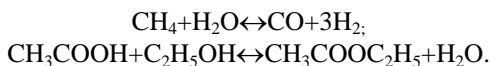
Как изменится скорость реакции, если температуру понизить на 40°C , ($\gamma = 2,5$)?

Как изменится скорость реакции, если повысить температуру на 30°C , ($\gamma = 2$)?

Как изменится скорость реакции, если температуру понизить с 80 до 50°C ($\gamma = 3$)?

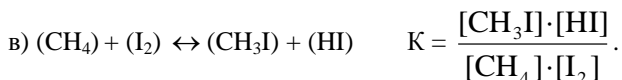
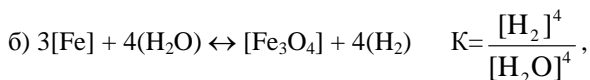
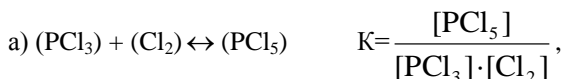
5. Для некоторой реакции $\gamma = 3$. На сколько градусов надо повысить температуру, чтобы увеличить скорость реакции в 27 раз?

Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные вещества, называются необратимыми. Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия:



Химическое равновесие можно определить как такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой.

Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в случае газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием принципа Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в химическом равновесии, производить какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление, pH), то равновесие смещается в сторону уменьшения данного воздействия (противоположную). Для любой обратимой реакции можно записать кинетическое уравнение по закону действующих масс. Согласно закону действующих масс состояние равновесия количественно характеризуется константой равновесия $K_{\text{равн}}$. Константы равновесия для следующих процессов:



Особенности химического равновесия:

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

Значения константы равновесия характеризуют направленность процесса:

- $K > 1$ – в большей степени идет прямая реакция;
- $K < 1$ – в большей степени идет обратная реакция;
- $K = 1$ – система в равновесии.

Химическое равновесие не устойчиво и легко нарушается. Смещение идет по принципу Ле-Шателье.

Факторы, влияющие на смещение:

- концентрация реагирующих веществ – с повышением равновесие смещается вправо;

- давление – если реакции идет без изменения объема в газообразной системе, то давление не влияет на смещение равновесия; если реакция идет с уменьшением объема в газообразной системе, то повышение давления смещает равновесие вправо;

- температура – с повышением температуры в экзотермических реакциях равновесие смещается влево, а с понижением – вправо;

- катализатор – не влияет на смещение равновесия, так как ускоряет как прямую, так и обратную реакцию. Сокращает время наступления состояния равновесия (рис. 3).

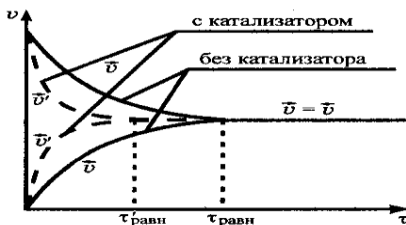
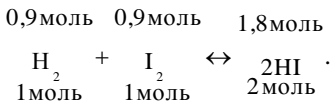


Рис. 3. Влияние катализатора на химическое равновесие

Типовое задание. Равновесие реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ установилось при следующих концентрациях: $[\text{H}_2] = 0,5$ моль/л, $[\text{I}_2] = 0,1$ моль/л, $[\text{HI}] = 1,8$ моль/л. Определите исходные концентрации иода и водорода и константу химического равновесия.

Решение. Из уравнения реакции следует, что к моменту равновесия израсходовано 0,9 моль/л H_2 и 0,9 моль/л I_2 :



Следовательно, исходная концентрация составляет:

$$[\text{H}_2] = 0,5 + 0,9 = 1,4 \text{ моль/л}; [\text{I}_2] = 0,1 + 0,9 = 1 \text{ моль/л}.$$

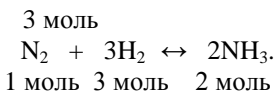
Константа химического равновесия равна:

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{1,8^2}{0,5 \cdot 0,1} = 64,8.$$

Задача. Исходные концентрации азота и водорода равны соответственно 5 и 6 моль/л. Найдите их равновесные концентрации в реак-

ции синтеза аммиака, если равновесная концентрация аммиака равна 3 моль/л.

Решение.



Из уравнения реакции следует, что к моменту равновесия израсходовано 4,5 моль/л H_2 и 1,5 моль/л N_2 .

Следовательно, равновесная концентрация составляет:

$$[\text{H}_2] = 6 - 4,5 = 1,5 \text{ моль/л}; [\text{N}_2] = 5 - 1,5 = 3,5 \text{ моль/л}.$$

Константа химического равновесия равна:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]} = \frac{3^2}{1,5^3 \cdot 3,5} = 0,762.$$

Равновесная концентрация $[\text{H}_2] = 1,5$ моль/л; $[\text{N}_2] = 3,5$ моль/л.

Задача. Для реакции $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$, $\Delta H^0_p = +127,8$ кДж/моль определите направление смещения равновесия при увеличении давления, понижении температуры, уменьшении концентрации CO .

Решение. Реакция $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$ $\Delta H^0_p = +127,8$ кДж/моль эндотермическая, поэтому понижение температуры смещает равновесие влево. Реакция идет с уменьшением объема системы, поэтому увеличение давления смещает равновесие вправо.

Уменьшение концентрации CO сместит равновесие влево.

Задания для самостоятельной работы

1. Запишите выражение константы равновесия для реакции $\text{CO} + (\text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow (\text{CO}_2) + (\text{H}_2)$, $\Delta H < 0$ и определите смещение равновесия при понижении давления.
2. Запишите выражение константы равновесия для реакции $(\text{N}_2) + 3(\text{H}_2) \leftrightarrow 2(\text{NH}_3)$, $\Delta H < 0$ и определите смещение равновесия при повышении давления.
3. Запишите выражение константы равновесия для реакции $2(\text{SO}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{SO}_3)$, $\Delta H < 0$ и определите смещение равновесия при повышении температуры.
4. Запишите выражение константы равновесия для реакции

$2(\text{H}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{H}_2\text{O})$, $\Delta H < 0$ и определите смещение равновесия при увеличении концентрации кислорода.

5. Запишите выражение константы равновесия для реакции

$[\text{C}] + (\text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow (\text{CO}) + (\text{H}_2)$, $\Delta H > 0$ и определите смещение равновесия при понижении давления.

6. Исходные концентрации $[\text{NO}]_{\text{исх}}$ и $[\text{Cl}_2]_{\text{исх}}$ в системе $2(\text{NO}) + (\text{Cl}_2) \leftrightarrow 2(\text{NOCl})$ составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20 % NO.

7. В системе $(\text{CO}) + (\text{Cl}_2) \leftrightarrow (\text{COCl}_2)$ равновесные концентрации реагирующих веществ составляют (моль/л): $[\text{CO}] = 0,2$; $[\text{Cl}_2] = 0,3$; $[\text{COCl}_2] = 1,2$. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации Cl_2 и CO.

8. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы $2(\text{NO}) + (\text{O}_2) \rightleftharpoons 2(\text{NO}_2)$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[\text{NO}]_{\text{р}} = 0,05$; $[\text{O}_2]_{\text{р}} = 0,02$; $[\text{NO}_2]_{\text{р}} = 0,04$. Вычислите константу равновесия и исходную концентрацию NO и O_2 .

9. Исходные концентрации $[\text{NO}]_{\text{исх}}$ и $[\text{Cl}_2]_{\text{исх}}$ в системе $2(\text{NO}) + (\text{Cl}_2) \rightleftharpoons 2(\text{NOCl})$ составляют соответственно 0,8 и 0,5 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 40 % NO.

10. Вычислите константу равновесия для гомогенной системы $(\text{CO}) + (\text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons (\text{CO}_2) + (\text{H}_2)$, если равновесные концентрации реагирующих веществ составляют (моль/л): $[\text{CO}]_{\text{р}} = 0,04$; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{р}} = 0,06$; $[\text{CO}_2]_{\text{р}} = 0,08$; $[\text{H}_2]_{\text{р}} = 0,08$. Чему равны исходные концентрации воды и CO?

2.5. Растворы: состав и коллигативные свойства

При изучении общих свойств растворов необходимо обратить особое внимание на осмотическое давление, давление пара раствора, замерзание и кипение растворов, отметив значение этих закономерностей в природе и использование их биологическими системами.

В основном реакции в природе происходят в растворах, которые имеют различный состав и структуру. Растворы являются особым видом смесей химических веществ. Основные признаки растворов – это однородность и устойчивость во времени.

Истинные растворы – гомогенные, термодинамические, устойчивые системы, которые состоят из растворенного вещества и растворителя.

теля, а также продуктов их взаимодействия. Раствор всегда состоит из двух и более компонентов.

Растворитель – это компонент, фазовое состояние которого не изменяется при растворении. Основным растворителем – это вода.

По отношению к воде различают гидрофильные и гидрофобные вещества.

По агрегатному состоянию растворы классифицируются на:

- газообразные;
- жидкие;
- твердые.

По качественному составу растворы подразделяются на:

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

Растворимость – это способность веществ растворяться друг в друге. Растворимость количественно характеризуется коэффициентом растворимости (k или p), т. е. массой растворенного вещества, приходящей на 100 или 1000 г растворителя.

Растворение может происходить только в том случае, если силы притяжения между молекулами растворителя, с одной стороны, растворителя и растворяемого вещества – с другой, примерно одинаковы. Отсюда следует правило растворимости: подобное растворяется в подобном (имеется в виду «подобное» по полярности). Вода и бензин не смешиваются, поскольку полярные молекулы воды сильно притягиваются друг к другу и молекулы углеводорода не могут проникнуть между ними. В то же время бензин легко смешивается с тетрахлоридом углерода, причем и тот и другой служат хорошими растворителями для многих нерастворимых в воде неполярных веществ, таких, как жиры или парафины. Вода, в свою очередь, растворяет большинство ионных веществ, например, поваренную соль или питьевую соду (гидрокарбонат натрия NaHCO_3), а также полярные неионные соединения, такие, как спирт, сахар (молекула которого содержит множество ОН-групп), крахмал и витамин С. Ни одно из этих веществ не растворяется ни в бензине, ни в других углеводородах.

При растворении ионных соединений в воде или других полярных растворителях ионы «вытягиваются» из кристаллической решетки си-

лами притяжения молекул растворителя, при этом они сольватируются, т. е. более или менее прочно связываются с молекулами растворителя, так что, например, ионы натрия находятся в виде $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_x$. Хорошо растворимый в воде газ хлороводород тоже диссоциирует на ионы водорода и хлорид-ионы.

Молекулы воды притягивают ионы водорода, и образуются ионы гидроксония H_3O^+ . Менее полярные соединения (спирты или сахара и т. п.) в воде почти не диссоциируют.

Иногда вещество начинает растворяться в результате химической реакции, которая изменяет его свойства. Так, мрамор (или известняк CaCO_3) в чистой воде практически нерастворим, но растворяется в воде подкисленной.

Молекулы некоторых твердых веществ настолько прочно связаны друг с другом, что эти вещества не растворяются ни в одном растворителе, за исключением тех, с которыми взаимодействуют химически. В качестве примеров можно привести алмаз, графит, стекло и песок.

Растворимость жидкостей и твердых веществ обычно увеличивается при повышении температуры, поскольку при этом возрастает энергия движения (кинетическая энергия) молекул и уменьшается их взаимное притяжение. Изменение давления мало влияет на растворимость, так как объем при растворении меняется незначительно. Гораздо больше давление влияет на растворимость газов. Газ лучше растворяется при увеличении давления, под действием которого часть его молекул переходит в раствор. При повышении температуры растворимость газов снижается – кинетическая энергия молекул возрастает, они быстрее движутся и легче «вырываются» из растворителя.

Свойства растворов определяются качественным и количественным составом раствора. Содержание компонентов в растворе может непрерывно изменяться в некоторых пределах. Количественной характеристикой растворов является концентрация.

Концентрация – это количество растворенного вещества, содержащееся в единице массы или объема раствора. Ее можно выразить в таких единицах, как, например, грамм на литр (число граммов вещества в литре раствора).

Массовая доля вещества (ω) – отношение массы данного вещества $m(x)$ в растворе к массе всего раствора m :

$$\omega(x) = m(x) / m(p-pa).$$

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

Объемная доля вещества (φ) выражается в долях единицы или процентах и численно равна отношению объема жидкого или газообразного вещества к общему объему раствора или смеси:

$$\varphi(x) = V(x)/V(p-pa).$$

Иногда концентрацию измеряют в процентах. При этом необходимо указывать, какие проценты имеются в виду: весовые или объемные. Например, 10%-ный раствор спирта в воде – это раствор, содержащий 10 объемов спирта и 90 объемов воды (объемные проценты 10°), а 10%-ный раствор хлорида натрия в воде – раствор, в котором на 10 массовых единиц вещества приходится 90 массовых единиц воды (массовые проценты).

Молярная доля растворенного вещества (χ) численно равна отношению химического количества растворенного вещества к суммарному числу моль всех компонентов раствора или смеси.

$$\chi(x) = n(x)/\Sigma n_i.$$

Молярная концентрация $C(x)$ показывает химическое количество растворенного вещества в моль, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в моль/л:

$$C(x) = n(x)/V(p-pa).$$

Так, децимолярный (сокращенно 0,1 М) раствор хлорида натрия содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1 л раствора.

Моляльность раствора (b) – это число моль растворенного вещества в 1000 г растворителя. Так, 0,1-моляльный раствор хлорида натрия в воде содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1000 г H₂O. Эта единица используется реже, чем молярность:

$$b(x) = n(x)/m(p-ля).$$

Молярная концентрация эквивалента $C(1/z(x))$ (нормальность) показывает химическое количество эквивалента растворенного вещества в моль, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в моль/л:

$$C(1/z(x)) = n(1/z(x))/V(p-pa).$$

Для систем, в которые входят кислоты, основания и соли, эквивалент – это количество вещества, которое расходуется при взаимодействии с 1 моль ионов водорода H⁺.

Типовое задание. Рассчитайте все типы концентраций для 20%-ного раствора H₂SO₄ с плотностью 1,140 г/см³.

Методика выполнения.

Дано:

$\omega = 20\%$; $\rho = 1,140$ г/см³; $V = 1$ л;

$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$ г/моль; $M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 49$ г/моль.

1. Найдем массу 20%-ного раствора:
 $m = \rho \cdot V = 1,140 \cdot 1000 = 1140 \text{ г.}$
2. Найдем массу и число молей 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 молей воды:
 $m(\text{H}_2\text{O}) = 1140 - 280 = 912 \text{ г; } n = 912/18 = 50,67 \text{ моль.}$
4. Найдем молярную долю χ :
 $\chi(x) = n(x)/\Sigma n_i; \chi(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,33/53 = 0,044.$
5. Найдем молярную концентрацию:
 $C(x) = n(x)/V(\text{р-ра}); C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,33/1 \text{ л} = 2,33 \text{ моль/л.}$
6. Найдем молярную концентрацию эквивалента:
 $C(1/z(x)) = n(1/z(x))/V(\text{р-ра});$
 $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 2,33/1\text{л} = 4,66 \text{ моль/л.}$
7. Найдем моляльность раствора:
 $b(x) = n(x)/m(\text{р-ля}); b(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,33 \cdot 1000/912 = 2,55 \text{ моль/1000г р-ля.}$
8. Найдем объем заданного раствора, необходимый для приготовления 500 мл 0,1М раствора:
 $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C \cdot M \cdot V = 0,1 \cdot 98 \cdot 0,5 = 4,9 \text{ г H}_2\text{SO}_4;$
 $m(\text{р-ра}) = 4,9/0,2 = 24,5 \text{ г; } V = m/\rho = 24,5/1,140 = 21,5 \text{ мл.}$

Задание для самостоятельной работы

Рассчитайте все типы концентраций:

- для 12%-ного раствора Na_2CO_3 с плотностью 1,125 г/см³;
- 40%-ного раствора H_2SO_4 с плотностью 1,303 г/см³;
- 50%-ного раствора KOH с плотностью 1,538 г/см³;
- 72%-ного раствора H_3PO_4 с плотностью 1,540 г/см³;
- 30%-ного раствора HNO_3 с плотностью 1,180 г/см³;
- 63%-ного раствора HClO_4 с плотностью 1,580 г/см³;
- 40%-ного раствора NaOH с плотностью 1,430 г/см³;
- 43%-ного раствора KOH с плотностью 1,430 г/см³;
- 30%-ного раствора HCl с плотностью 1,149 г/см³.

Коллигативные свойства – это свойства вещества, которые не зависят от природы, а зависят только от концентрации веществ (частиц) в растворе:

- диффузия;
- осмотическое давление;

- температура замерзания;
- температура кипения;
- давление насыщенного пара-растворителя над раствором.

Диффузия – это самопроизвольный процесс переноса частиц растворенного вещества и растворителя по градиенту концентрации растворенного вещества, приводящий к выравниванию концентраций частиц и их скоростей.

Причина: стремление системы к максимальной энтропии. Несмотря на хаотический характер теплового движения частиц в системе диффузия частиц как результат этого движения всегда направлена от большей концентрации к меньшей. Направленный характер диффузии имеет до тех пор, пока есть различия в концентрации частиц в отдельных частях системы. После выравнивания концентрации частиц происходит выравнивание и скоростей их диффузии в разных направлениях.

Рассмотрим случай, когда на пути диффузии частиц растворенного вещества и растворителя находится мембрана с избирательной проницаемостью, через которую свободно проходят молекулы растворителя, а молекулы растворенного вещества практически не проходят. Лучшей избирательной проницаемостью обладают мембраны, изготовленные из природных тканей животного и растительного происхождения (стенки кишок и мочевого пузыря, различные растительные ткани).

Осмозом называется самопроизвольная диффузия молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью. В начальный момент при осмосе скорости диффузии молекул растворителя через мембрану от растворителя к раствору и от раствора к растворителю будут различными вследствие:

- неодинаковой концентрации растворителя в разделенных частях системы: $c_{\text{р-ля}}^{\text{I}} > c_{\text{р-ля}}^{\text{II}}$;
- большей площади поверхности мембраны, свободной от частиц растворенного вещества со стороны чистого растворителя, чем со стороны раствора s , где часть поверхности мембраны занята частицами растворенного вещества, т. е. $s^{\text{I}} > s^{\text{II}}$;
- большей подвижности молекул растворителя в чистом растворителе, чем в растворе, где есть межмолекулярное взаимодействие между веществом и растворителем, уменьшающее подвижность молекул растворителя.

Из-за этих различий через некоторое время вследствие уменьшения разности концентрации растворителя в разделенных частях системы и появления избыточного гидростатического давления со стороны рас-

творя скорости диффузии растворителя будут изменяться по-разному. Это обстоятельство обязательно приведет к наступлению в системе состояния динамического физико-химического равновесия, характеризующегося равенством скоростей диффузии молекул растворителя через мембрану. Появляющееся избыточное гидростатическое давление в системе является следствием осмоса, поэтому это давление называется осмотическим.

Осмотическим давлением (π) называют избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного проникновения молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью. В. Пфэффер и Я. Вант-Гофф, изучая количественную зависимость осмотического давления от внешних факторов, установили, что оно подчиняется объединенному газовому закону Менделеева – Клапейрона: $\pi = cRT$, где c – молярная концентрация вещества в растворе, моль/л.

Осмотическая ячейка – это система, отделенная от окружающей среды мембраной с избирательной проницаемостью. Все клетки живых существ являются осмотическими ячейками, которые способны всасывать растворитель из окружающей среды или, наоборот, его отдавать в зависимости от концентраций растворов, разделенных мембраной.

Эндоосмос – движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды. Условие эндоосмоса: $c_{\text{нар}} < c_{\text{вн}}$, ($\pi_{\text{нар}} < \pi_{\text{вн}}$), где $c_{\text{нар}}$ и $c_{\text{вн}}$ – концентрации вещества в наружном растворе ячейки и во внутреннем растворе; $\pi_{\text{нар}}$ и $\pi_{\text{вн}}$ – осмотические давления соответствующих растворов.

В результате эндоосмоса вода диффундирует в клетку, происходит набухание клетки с появлением напряженного состояния клетки, называемого тургор. В растительном мире тургор помогает растению сохранять вертикальное положение и определенную форму.

Если разница в концентрациях наружного и внутреннего раствора достаточно велика, а прочность оболочки клетки небольшая, то эндоосмос приводит к разрушению клеточной мембраны и *лизису* клетки. Именно эндоосмос является причиной *гемолиза* эритроцитов крови с выделением гемоглобина в плазму. Эндоосмос происходит, если клетка оказывается в гипотоническом растворе.

Экзоосмос – движение растворителя из осмотической ячейки в окружающую среду. Условие экзоосмоса: $c_{\text{нар}} > c_{\text{вн}}$ ($\pi_{\text{нар}} > \pi_{\text{вн}}$).

В результате экзоосмоса вода диффундирует из клетки в плазму и происходит сжатие и сморщивание оболочки клетки, называемое плазмолизом. Экзоосмос имеет место, если клетка оказывается в гипертонической среде. Явление экзоосмоса наблюдается, например, при посыпании ягод или фруктов сахаром, а овощей, мяса или рыбы – солью. При этом происходит консервирование продуктов питания благодаря уничтожению микроорганизмов вследствие их плазмолиза.

При приготовлении физиологических растворов необходимо учитывать их осмотические свойства, поэтому их концентрацию выражают через осмолярную концентрацию (осмолярность).

Осмолярная концентрация – суммарное молярное количество всех кинетически активных, т. е. способных к самостоятельному движению частиц, содержащихся в 1 л раствора, независимо от их формы, размера и природы.

Осмолярная концентрация раствора связана с его молярной концентрацией через изотонический коэффициент $c_{осм} = i c(X)$.

Особенностью высших животных и человека является постоянство осмотического давления во многих физиологических системах и прежде всего в системе кровообращения. Постоянство осмотического давления называется **изоосмией**. Осмотическое давление человека довольно постоянно и составляет 740–780 кПа (7,4–7,8 атм) при 37 °С. Оно обусловлено главным образом присутствием в крови катионов и анионов неорганических солей и в меньшей степени – наличием коллоидных частиц и белков. Присутствие в плазме крови форменных элементов (эритроцитов, лейкоцитов, тромбоцитов и кровяных пластинок) почти не влияет на осмотическое давление. Постоянство осмотического давления в крови регулируется выделением паров воды при дыхании, работой почек, выделением пота.

Осмотическое давление крови, создаваемое за счет белков плазмы крови, называемое онкотическим давлением, хотя и составляет величину порядка 2,5–4,0 кПа, но играет исключительно важную роль в обмене водой между кровью и тканями, в распределении ее между сосудистым руслом и внесосудистым пространством.

Онкотическое давление – это осмотическое давление, создаваемое за счет наличия белков в биожидкостях организма. Онкотическое давление крови составляет 0,5 % суммарного осмотического давления плазмы крови, но его величина соизмерима с гидростатическим давлением в кровеносной системе. Гидростатическое давление крови падает от артериальной части кровеносной системы к венозной. Если в арте-

риальной части капилляров гидростатическое давление больше онкотического, то в венозной – меньше. Это обеспечивает перемещение воды из артериальных капилляров в межклеточную жидкость тканей, а венозные капилляры, наоборот, втягивают межклеточную жидкость. Причем интенсивность такого переноса воды прямо пропорциональна разности между $p_{\text{гидр}}$ и $\pi_{\text{онк}}$.

При понижении онкотического давления крови, которое наблюдается при гипопротеемии (понижение содержания белка в плазме), вызванной голоданием, нарушением пищеварения или выделением белка с мочой при болезни почек, указанное соотношение давлений $p_{\text{гидр}}$ и $\pi_{\text{онк}}$ нарушается. Это приводит к перераспределению жидкости в сторону тканей, и в результате возникают онкотические отеки («голодные» или «почечные»).

В фармацевтической практике *изотоническими* (физиологически) *растворами* называют растворы, характеризующиеся таким же осмотическим давлением, как и плазма крови. Такими растворами являются 0,9%-ный раствор NaCl (0,15 моль/л), в котором $i=2$, и 5%-ный раствор глюкозы (0,3 моль/л). Во всех случаях, когда в кровяное русло, мышечную ткань, спинномозговой канал и т. д. с терапевтическими целями вводят растворы, необходимо помнить о том, что эта процедура может привести к «осмотическому конфликту» из-за различия осмотических давлений вводимого раствора и данной системы организма. Если, например, внутривенно ввести раствор *гипертонический* по отношению к крови, то вследствие экзоосмоса эритроциты будут обезвоживаться и сморщиваться (*плазмолиз*). Если же вводимый раствор *гипотоничен* по отношению к крови, то наблюдается «осмотический шок», и вследствие эндоосмоса может произойти разрыв эритроцитарных оболочек – *гемолиз*. Начальная стадия гемолиза происходит при местном снижении осмотического давления до 360–400 кПа (3,5–3,9 атм), а полный гемолиз – при 260–300 кПа (2,5–3,0).

Следует иметь в виду, что распределение и перераспределение воды в организме происходит и по другим, более специфическим механизмам, но осмос играет в этих процессах ведущую роль, как и в поддержании гомеостаза.

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. Положение этих фазовых равновесий зависит от температуры и внешнего давления. Переходы жидкости в другие фазовые состояния (парооб-

разное и твердое) характеризуются соответственно температурами кипения и плавления. Растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Обозначив температуру замерзания растворителя через t_0 , а раствора через t_1 , найдем относительное понижение температуры замерзания раствора: $\Delta t_{\text{зам}} = t_0 - t_1$. На основании полученных экспериментальных данных Рауль установил, что понижение температуры замерзания раствора пропорционально его молярной концентрации:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m,$$

где K – криоскопическая постоянная растворителя;

C_m – молярная концентрация раствора, моль/1000 г растворителя.

Криоскопическая константа (K) – величина, показывающая, на сколько градусов одномолярный раствор данного неэлектролита замерзает ниже, чем чистый растворитель. Криоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Для воды $K = 1,86$ °C, для бензола – $5,12$ °C, для нитробензола – $6,9$ °C и т. д. Метод, основанный на измерении понижения температуры замерзания растворов, называют **криоскопическим методом**. Методом криоскопии можно определять молекулярные массы растворенных веществ неэлектролитов.

Из уравнения Рауля следует, что определение молярной массы растворенного вещества (неэлектролита) сводится к определению температуры замерзания $t_{\text{зам}}$.

$$\Delta t = t_0 - t_{\text{зам. р.}} = K \cdot C_m(B) = K \cdot m_B \cdot 1000 / M_B \cdot m_0,$$

где t_0 – температура замерзания чистого растворителя;

$t_{\text{зам. р.}}$ – температура замерзания раствора;

$C_m(B)$ – молярность растворенного вещества;

m_B – масса растворенного вещества;

M_B – молярная масса растворенного вещества;

m_0 – масса растворителя;

K – криоскопическая постоянная (коэффициент для воды, равный $1,86$).

Данная формула находит практическое применение для расчета антифризов, т. е. жидкостей с пониженной точкой замерзания, применяемых в системе охлаждения автомобилей и тракторов. Например, такой антифриз, как 55%-ный раствор этиленгликоля, в воде не замерзает даже при температуре -40 °C.

Закон Рауля в виде уравнения справедлив только лишь для растворов неэлектролитов. Однако свойства растворов изменяются прямо пропорционально числу растворенных частиц. Если растворится

электролит, то в результате диссоциации его на ионы общее число частиц в растворе возрастает. В связи с этим в растворах электролитов понижение давления пара, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения больше, чем в растворах неэлектролитов одной и той же моляльной концентрации. Для разбавленных растворов электролитов уравнения принимают вид $\Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot C_m$, где i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа. Он показывает, во сколько раз общее число частиц в растворе (ионов и непродиссоциированных молекул) больше первоначального числа молекул электролита, внесенного в раствор. Изотонический коэффициент рассчитывают по формуле $i = t_{\text{экс}}/t_{\text{теор}}$, где $t_{\text{экс}}$ – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное экспериментальным путем; $t_{\text{теор}}$ – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное расчетным путем.

Типовое задание. При 25 °С осмотическое давление раствора, содержащего 2,80 г высокомолекулярного соединения в 200 мл раствора, равно 0,7 кПа. Найдите молекулярную 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 $4,95 \cdot 10^4$ а. е. м.

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

Решение. $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180$ г/моль. В 10%-ном растворе на 10 г глюкозы приходится 90 г воды. $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86^\circ$, $E(\text{H}_2\text{O}) = 52^\circ$. Используя эти данные, рассчитаем $\Delta t_{\text{зам}}$ и $\Delta t_{\text{кип}}$:

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

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

Задания для самостоятельной работы

1. Раствор, содержащий 7,252 г глюкозы в 200 г воды, замерзает при $-0,374\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определить молярную массу глюкозы и осмотическое давление ее раствора при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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

3. Определите молярную массу спирта, если его водный раствор, содержащий 0,874 г спирта в 100 г воды, замерзает при температуре $-0,354\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4. Осмотическое давление раствора, содержащего в 1 л 3,1 г анилина при $21\text{ }^{\circ}\text{C}$, равно $8,104 \cdot 10^4$ Па. Определите молярную массу анилина.

5. Вычислите осмотическое давление раствора, содержащего 8 г сахарозы в 125 г H_2O при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Плотность раствора считайте равной 1 г/см^3 .

6. Для приготовления антифриза на 30 л воды взяли 9 л глицерина ($\rho=1,26\text{ г/см}^3$). Определите температуру замерзания приготовленного антифриза.

2.6. Растворы электролитов и ионные равновесия

В живом организме вследствие процессов дыхания и пищеварения происходит постоянное образование двух противоположностей: кислот и оснований, причем преимущественно слабых, что обеспечивает равновесный характер протолитическим процессам, протекающим в организме. В то же время из организма постоянно выводятся кислотно-основные продукты.

За счет сбалансированности процессов поступления и выведения кислот и оснований, а также за счет равновесного характера протолитических процессов, определяющих взаимодействие этих двух противоположностей, в организме поддерживается состояние протолитического (кислотно-основного) гомеостаза.

Если раствор обладает большей электропроводностью, чем чистый растворитель, то это – раствор электролита. Электролитами называются вещества, которые в расплавленном или растворенном состоянии проводят электрический ток. К электролитам относятся соли, кислоты и основания. Молекулы электролита в растворе или расплаве распадаются на ионы – положительно заряженные катионы (K^+) и отрицательно заряженные анионы (A^-), поэтому растворы или расплавы электро-

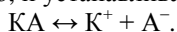
литов проводят электрический ток. Процесс распада веществ на ионы называется электролитической диссоциацией. Электролиты делятся на сильные и слабые. Способность к диссоциации электролита выражается степенью диссоциации α :

$\alpha = \text{число диссоциированных молекул} / \text{общее число растворенных молекул}$.

Величина α может быть выражена в долях единицы или процентах. Значением величины степени диссоциации характеризуется сила электролита. Чем больше значение α , тем более сильным является электролит. Электролит считается сильным, если значение α его в 0,1 н. растворе больше 30 %, средней силы – от 30 до 3 % и слабым, если α меньше 3 %. К сильным электролитам относятся кислоты HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄ и др.; основания NaOH, KOH, Ba(OH)₂ и др. и почти все соли. Слабые электролиты – все органические кислоты и основания, кислоты H₂S, H₂CO₃, H₂SO₃, HCN и др., большинство оснований Cu(OH)₂, Fe(OH)₃ и др.

Основные положения теории электролитов описываются теорией электролитической диссоциации (С. Аррениус, 1887 г.) и теорией сильных электролитов.

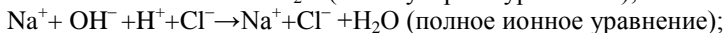
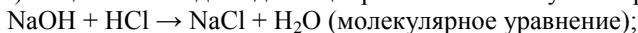
В отличие от сильных электролитов, которые в растворе диссоциированы практически полностью, диссоциация молекул слабых электролитов протекает обратимо, и устанавливается равновесие:



Применяя закон действия масс, можно записать: $K = C_{K^+} \cdot C_{A^-} / C_{KA}$. Константа равновесия K называется константой электролитической диссоциации, которая представляет собой отношение произведения концентраций ионов к концентрации недиссоциированных молекул электролита. Чем больше K , тем лучше электролит распадается на ионы. Для данного электролита значение K постоянно при определенной температуре и в отличие от α не зависит от концентрации.

Реакции в растворах электролитов обычно протекают не между молекулами, а между ионами. Если в этих реакциях не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединения, то такие реакции называются ионообменными реакциями, или просто ионными. Ионные реакции протекают лишь в том случае, если в результате взаимодействия между ионами различных электролитов образуются осадки труднорастворимых веществ, газы (легколетучие вещества), слабые электролиты, комплексные ионы. Уравнения реакций в растворах электролитов рекомендуется записывать в молекулярной и ионной формах. При

этом формулы сильных электролитов записывают в виде ионов, а формулы слабых электролитов и труднорастворимых (или газообразных) веществ – в виде недиссоциированных молекул. Например:

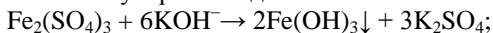


Краткое ионное уравнение выражает сущность процесса.

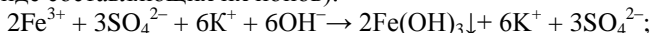
Кислоты, основания и соли вступают в реакции ионного обмена, т. е. в реакции, протекающие в растворах электролитов в сторону образования неэлектролитов или малодиссоциирующих веществ.

Реакции ионного обмена можно записать:

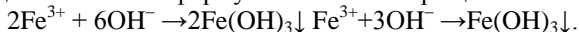
• в молекулярном виде:



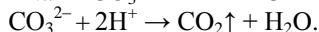
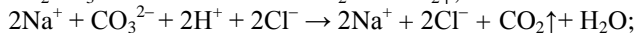
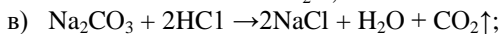
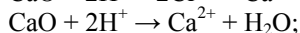
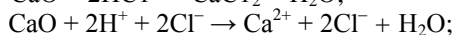
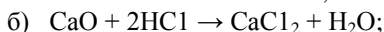
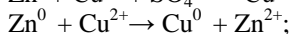
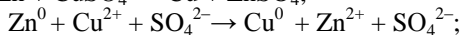
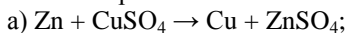
• в полном ионном виде (при этом все электролиты записываются в виде составляющих их ионов):



• в сокращенном ионном виде, при этом одинаковые ионы в левой и правой частях уравнения сокращаются. Кратные коэффициенты перед оставшимися формулами также сокращаются:



В ионном виде можно записывать уравнения реакций, протекающих в растворах с участием простых веществ и оксидов. Например: обменные реакции в растворах электролитов протекают в направлении образования малорастворимых веществ, осадков, газов или молекул слабых электролитов:



Вода является слабым электролитом и диссоциирует по уравнению



Произведение концентраций ионов водорода и ионов гидроксила называется ионным произведением воды: $K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$. В воде и разбавленных водных растворах при определенной температуре ионное произведение воды является величиной постоянной. При 25 °С $K_{\text{в}} = 10^{-14}$.

Пользуясь ионным произведением воды, можно дать характеристику среды раствора, т. е. определить, какую реакцию имеет раствор: кислую, нейтральную или щелочную. В кислых средах $[H^+] > [OH^-]$, в нейтральных – $[H^+] = [OH^-]$, в щелочных – $[H^+] < [OH^-]$. Для количественной характеристики среды растворов чаще всего пользуются концентрацией водородных ионов: кислый раствор – $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л; нейтральный – $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л; щелочной – $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л. Зная концентрацию ионов водорода, всегда можно вычислить концентрацию гидроксильных ионов по формуле ионного произведения воды.

На практике для удобства характеристики реакции растворов обычно пользуются водородным показателем рН, который равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода: $pH = -\lg [H^+]$. Тогда рН различных растворов будут иметь следующие значения:

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

Существуют различные методы определения водородного показателя растворов. Индикаторами называют вещества, имеющие различную окраску в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе. Изменение окраски различных индикаторов происходит при определенных для каждого из них значениях рН. Окраска лакмуса (красный-синий) изменяется при $pH=7$, метилоранжа (красный-желтый) – при $pH=4$, фенолфталеина (бесцветный-малиновый) – при $pH=9$. Используя набор различных индикаторов, можно достаточно точно определить рН раствора (табл. 2). При электрометрическом методе определения рН применяют лабораторные рН-метры, или иономеры.

Т а б л и ц а 2. Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Интервал рН пере- хода окраски	Окраска	
		в кислой среде	в щелочной среде
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	Розовая	Желтая
Лакмус	5–8	Красная	Синяя
Фенолфталеин	8,3–10,0	Бесцветная	Малиновая

Задание. Вычислите рН, если концентрация H^+ равна 10^{-4} моль/л.

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

Ответ: $pH=4$.

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

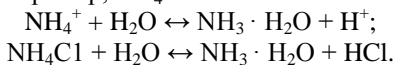
Гидролизом соли называется взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, сопровождающееся изменением рН раствора. Гидролиз может происходить в том случае, когда при взаимодействии ионов соли с ионами воды образуются слабые электролиты. Таким образом, гидролизуются могут соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или катионы слабого основания, 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.

Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, например, NaCl , гидролизу не подвергаются, так как их ионы не могут давать с ионами воды H^+ и OH^- слабых электролитов.

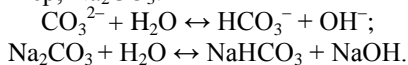
Типы гидролиза

1. *Гидролиз по катиону.* Соль образована слабым основанием и сильной кислотой, например, NH_4Cl :



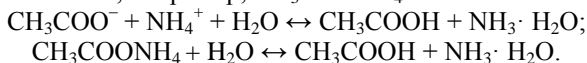
Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к гидролизу катиона слабого основания. В результате этого концентрация ионов H^+ в растворе становится больше концентрации ионов OH^- и раствор приобретает кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

2. *Гидролиз по аниону.* Соль образована сильным основанием и слабой кислотой, например, Na_2CO_3 :



Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты. Поэтому в растворе соли Na_2CO_3 концентрация ионов OH^- становится больше концентрации ионов H^+ и реакция этого раствора щелочная ($\text{pH} > 7$).

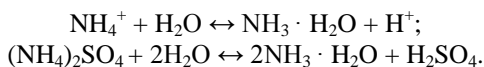
3. *Гидролиз по катиону и аниону.* Соль образована слабой кислотой и слабым основанием, например, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:



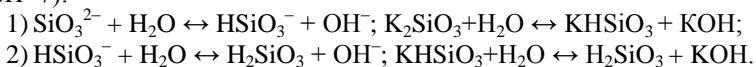
Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, сводится к гидролизу как катиона слабого основания, так и аниона слабой кислоты. Реакция раствора зависит от степени диссоциации (силы электролита) образовавшихся кислоты и основания. Для данной соли она будет близкой к нейтральной ($\text{pH} \approx 7$), так как степени диссоциации обоих слабых электролитов приблизительно равны.

Типовое задание. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения гидролиза солей: сульфата аммония; силиката калия.

Решение. Соль сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ образована слабым основанием и сильной кислотой. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к гидролизу катиона слабого основания. В результате этого концентрация ионов H^+ в растворе становится больше концентрации ионов OH^- и раствор приобретает кислую реакцию ($\text{pH} < 7$):



Соль силиката калия K_2SiO_3 образована сильным основанием и слабой кислотой. Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты. Поэтому в растворе соли K_2SiO_3 концентрация ионов OH^- становится больше концентрации ионов H^+ и реакция этого раствора щелочная ($\text{pH} > 7$):

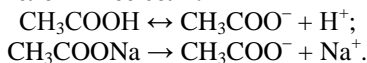


Задание для самостоятельной работы

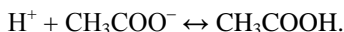
Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей: хлорида магния, сульфита натрия, карбоната калия, нитрата меди(II), силиката натрия, сульфида калия, хлорида железа(III), фторида натрия,

нитрита бария, карбоната натрия, цианида натрия, сульфата железа (III), ацетата натрия, хлорида аммония, сульфида натрия, цианида калия, сульфита натрия, нитрата хрома (III).

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

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

Логарифмируя 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 признать, что концентрация недиссоциированной кислоты примерно равна исходной концентрации кислоты, т. е. $C_{\text{кислоты}}$:

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

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

Рассчитаем pH рассмотренного раствора, в котором

$$c_{\text{соли}} = c_{\text{кислоты}} = 0,1 \text{ моль/л}.$$

В этом случае $\text{pH} = \text{p}K_d = 4,75$.

Если в этот раствор добавить HCl концентрации 10^{-2} моль/л, 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/л, а концентрация кислоты увеличится на 10^{-2} моль/л. 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).

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

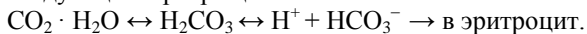
$$[\text{OH}^-] = K \frac{[\text{основание}]}{[\text{соль}]}, \text{ или } C(\text{OH}^-) = K \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{соли}}}.$$

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.

Основными буферными системами организма являются: гидрокарбонатная, гемоглибиновая, фосфатная и белковая. Все эти системы имеются в крови, где с их помощью поддерживается рН = 7,40±0,05. Все буферные системы в организме взаимосвязаны.

Протолитические буферные системы крови состоят из нескольких систем. Когда кровь попадает в легкие, где давление кислорода при вдохе достаточно велико, она обогащается кислородом за счет связывания его в эритроцитах гемоглибином ННб с образованием оксигемоглобина ННбО₂. Оксигемоглибин, как кислота, диссоциирует легче, чем гемоглибин, анион которого, связывая катион Н⁺, поддерживает рН в эритроцитах. За счет ННб и при участии фермента карбоангидразы в легких параллельно происходит процесс очищения крови от летучей кислоты СО₂. Уменьшение концентрации НСО₃⁻ в эритроцитах легочной крови приводит к диффузии НСО₃⁻ из плазмы в эритроцит. Вследствие этого плазма очищается от гидрокарбонат-аниона и растворенного СО₂ (СО₂ · Н₂О), так как переход НСО₃⁻ в эритроцит способствует следующим превращениям в плазме:

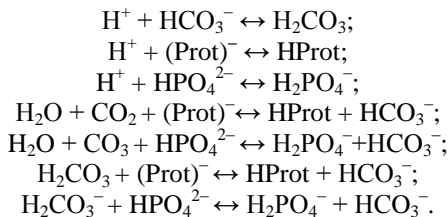


Поступление НСО₃⁻ в эритроциты приводит к удалению из них хлорид-анионов (для соблюдения электронейтральности этих клеток).

Протеканию всех приведенных реакций способствуют два физиологических процесса: вдох – поступление кислорода в кровь и выдох – выделение из крови «летучей кислоты» CO_2 .

Обогащенная кислородом артериальная кровь, содержащая оксигемоглобин на 65 % в ионизированном состоянии (HbO_2^-), а гемоглобин – на 10 % (Hb^-), поступает в ткани, которые стремятся получить кислород и отдать в кровь продукты метаболизма: CO_2 и избыток катионов H^+ . Это приводит к протеканию следующих процессов: поступающий в кровь CO_2 растворяется в плазме и эритроцитах и, реагируя с водой, образует угольную кислоту. В плазме эта реакция идет медленно, а в эритроцитах – быстро за счет участия фермента карбоангидразы. Поэтому CO_2 интенсивно диффундирует в эритроциты, где происходит его связывание с образованием H_2CO_3 , а также карбаминогемоглобина (HbCO_2^-) в результате взаимодействия с буферным основанием эритроцитов Hb^- , при котором CO_2 связывается с аминогруппами белка (глобина). Образовавшаяся в эритроцитах H_2CO_3 , как более сильная кислота, реагирует с другим буферным основанием – HbO_2^- , переводя его в неионизированное состояние HHbO_2 , а сама превращается в HCO_3^- , который диффундирует в плазму. Неионизированный оксигемоглобин легко отдает тканям необходимый кислород.

Таким образом, в тканях из эритроцитов в плазму постоянно поступает HCO_3^- , а из плазмы в эритроциты для соблюдения их электронейтральности диффундируют протолитически неактивные хлорид-анионы. В результате встречной диффузии этих ионов в эритроците среда менее щелочная ($\text{pH} = 7,25$), чем в плазме ($\text{pH} = 7,40$). В плазму крови из тканей поступают метаболический H^+ и CO_2 , а из эритроцитов – HCO_3^- . Буферные основания плазмы: гидрокарбонат-анион HCO_3^- , анион белка (Prot^-) и гидрофосфат-анион HPO_4^{2-} , реагируя с поступающими кислотными субстратами H^+ , $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и H_2CO_3 , нейтрализуют их благодаря следующим реакциям (плазма крови в тканях):



В легких кровь очищается от HCO_3^- за счет превращения его в CO_2 и удаления из организма. Нейтрализация кислых продуктов HProt и H_2PO_4^- в соответствующие им буферные основания $(\text{Prot})^-$ и HPO_4^{2-} происходит при очищении крови в почках, при этом часть фосфатов удаляется с мочой.

Все буферные системы организма характеризуются отношением [акцептор протона] / [донор протона] = 4–20, т. е. их буферная емкость по кислоте больше, чем буферная емкость по основанию. Это отношение находится в соответствии с особенностями метаболизма человеческого организма, образующего больше кислотных продуктов, чем основных. Поэтому очень важным показателем для физиологических сред является кислотная буферная емкость V_a . При заболеваниях органов дыхания, кровообращения, печени, желудка, почек, при отравлениях, голодании, диабете, ожоговой болезни и т. п. может происходить уменьшение или увеличение V_a по сравнению с нормой, т. е. могут наблюдаться патологические явления: ацидоз и алкалоз.

Ацидоз – это уменьшение кислотной буферной емкости физиологической системы по сравнению с нормой.

Алкалоз – это увеличение кислотной буферной емкости физиологической системы по сравнению с нормой.

Причинами ацидоза и алкалоза могут быть или увеличение содержания кислот, или уменьшение содержания буферных оснований в системе по сравнению с нормой. Ацидоз или алкалоз могут быть экзогенного и эндогенного характера. Экзогенный ацидоз возникает при употреблении пищи с избыточным содержанием кислот (лимонной, бензойной, уксусной), а также лекарственных средств, трансформация которых в организме способствует понижению рН среды. Экзогенный алкалоз в основном возникает при поступлении в организм лекарств или других веществ, способствующих повышению рН среды, например, соды, ацетата калия. Эндогенный ацидоз или алкалоз возникает при нарушении протолитического баланса в организме вследствие нарушения соотношений скоростей синтеза и выведения тех или иных кислот или оснований.

Снижение рН крови по сравнению с нормой называется **ацидемией**, а повышение рН крови – **алкалемией**. Изменение значения рН крови на 0,6 единицы в любую сторону приводит к летальному исходу.

В клинической практике с помощью указанных метаболических показателей крови определяют наличие нарушений протолитического гомеостаза. В живом организме вследствие процессов дыхания и пи-

щеварения происходит постоянное образование двух противоположностей: кислот и оснований, причем преимущественно слабых, что обеспечивает равновесный характер протолитическим процессам, протекающим в организме. В то же время из организма постоянно выводятся кислотно-основные продукты, в основном через легкие и почки. За счет сбалансированности процессов поступления и выведения кислот и оснований, а также равновесного характера протолитических процессов, определяющих взаимодействие этих двух противоположностей, в организме поддерживается состояние протолитического (кислотно-основного) гомеостаза (рис. 4).

Буферная система поддерживает рН 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 (В) определяется числом моль эквивалентов сильной кислоты или основания, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить значение рН на единицу. Буферную емкость рассчитывают по уравнению

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

где В – буферная емкость, моль/л;

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

V – объем раствора электролита, мл;

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

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.

Буферные растворы играют важную роль в природе и технике. В организме 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.

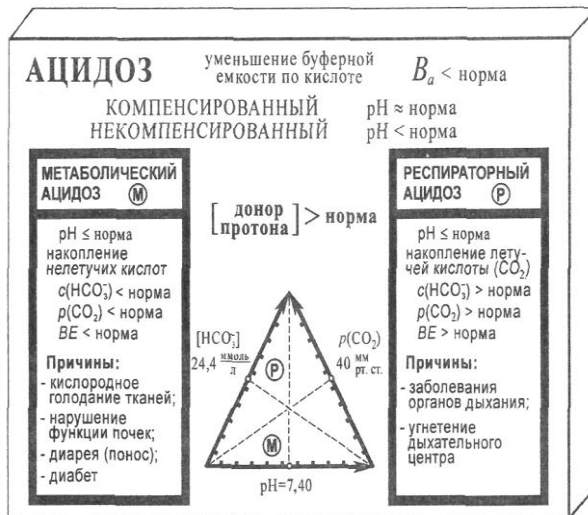


Рис. 4. Процессы ацидоза и алкалоза в биологических системах

Таким образом, в воде происходит ее диссоциация (самоионизация) с образованием ионов водорода и гидроксида. При постоянной темпе-

ратуре 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.

Типовое задание. Формиатный буферный раствор имеет рН = 2,75. Рассчитайте соотношение концентраций муравьиной кислоты и формиата натрия в этом растворе. $K_d(\text{HCOOH}) = 1,77 \cdot 10^{-4}$.

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

Из формулы следует, что $C_k / C_c = [\text{H}^+] / K_k = 1,77 \cdot 10^{-3} / 1,77 \cdot 10^{-4} = 10 : 1$.

Задание. Вычислите рН буферного раствора, состоящего из 80 мл 0,15М раствора CH_3COOH и 20 мл 0,1М раствора CH_3COONa . Константа электролитической диссоциации уксусной кислоты равна $1,85 \cdot 10^{-5}$.

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

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}, \text{ или в других обозначениях } C(\text{H}^+) = K \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}},$$

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:

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

где 80 и 20 – объемы кислоты и соли, взятые для приготовления буферного раствора, мл;

20+80 – общий объем раствора.

Полученные величины подставляются в уравнение буферной смеси:

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

Далее находим величину рН:

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

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

Ответ: $\text{pH} = 3,955$.

Задания для самостоятельной работы

1. Рассчитайте pH 0,1 М раствора H_2CO_3 при 298К (диссоциацией по второй ступени можно пренебречь).

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

3. Вычислите pH 1 л буферного раствора, содержащего 10,5 г $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 16,05 г NH_4Cl ($K_{\text{о}}=1,79 \cdot 10^{-5}$).

4. К 150 мл 0,10н. раствора НСООН прилили 50 мл 0,20н. раствора НСОOK . Вычислите pH образовавшегося буферного раствора ($K_{\text{к}}=1,77 \cdot 10^{-4}$).

5. Рассчитайте, в каком соотношении необходимо смешать 0,4н. раствор CH_3COOH с 0,1н. раствором CH_3COONa , чтобы получить буферный раствор с $\text{pH}=4,44$ ($K_{\text{к}}=1,85 \cdot 10^{-5}$).

6. Вычислите pH буферного раствора, содержащего 0,1 моль/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 0,1 моль/л NH_4Cl ($K_{\text{о}}=1,79 \cdot 10^{-5}$).

7. Вычислите pH буферного раствора, содержащего в 2 л 3,6 г NaH_2PO_4 (в качестве кислоты) и 2,84 г Na_2HPO_4 (в качестве соли) ($K_{\text{д}}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)=6,31 \cdot 10^{-8}$).

8. Вычислите pH буферного раствора, содержащего 0,05 моль/л НСООН и 0,05 моль/л НСОOK ($K_{\text{к}}=1,77 \cdot 10^{-4}$).

9. Навеска массой 4,1 г CH_3COONa растворена в 250 мл 0,2н. раствора CH_3COOH . Вычислите pH полученного буферного раствора ($K_{\text{к}}=1,85 \cdot 10^{-5}$).

10. Рассчитайте, в каком соотношении необходимо смешать 0,1н. раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с раствором NH_4Cl , чтобы получить буферный раствор с $\text{pH}=7,8$ ($K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH})=1,79 \cdot 10^{-5}$).

11. Какой объем в миллилитрах 0,2н. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ необходимо прибавить к 20 мл 0,1н. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, чтобы полученная буферная смесь имела $\text{pH}=9,16$ ($K_{\text{д}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=1,79 \cdot 10^{-5}$)?

12. Вычислите pH буферного раствора, если в 2 л его растворено 23 г НСООН и 21 г НСОOK ($K_{\text{д}}(\text{НСООН})=1,77 \cdot 10^{-4}$).

13. Определите pH буферного раствора, полученного смешиванием 200 мл 0,1н. раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 150 мл 0,1н. раствора NH_4Cl ($K_{\text{д}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$).

14. Вычислить pH буферной смеси, состоящей из 40 мл 0,2н. CH_3COOH и 20 мл 0,1н. CH_3COONa ($K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

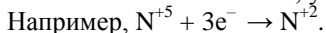
2.7. Окислительно-восстановительные процессы

Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) являются реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов реагирующих веществ. В ходе любой ОВР одновременно протекают два процесса – окисления и восстановления, в которых соответственно участвуют восстановитель и окислитель. Окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества называют редокс-системой (редокс-парой). Для протекания окислительно-восстановительной реакции (редокс-реакции) необходимо наличие как минимум двух веществ, относящихся к разным редокс-системам. В общем виде реакции такого типа можно представить уравнением

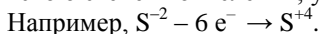


В ходе окислительно-восстановительной реакции окислитель (Ox_1) превращается в сопряженный восстановитель (Red_1), а восстановитель (Red_2) – в сопряженный окислитель (Ox_2).

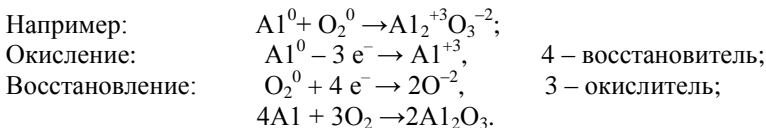
Окислитель – это частица, которая принимает электроны, понижая свою степень окисления; участвует в процессе **восстановления**.



Восстановитель – это частица, которая отдает электроны, повышая свою степень окисления; участвует в процессе **окисления**.

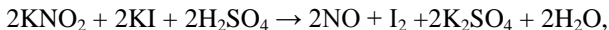


В реакции число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. На этом основании составляется электронный баланс и расставляются коэффициенты в уравнениях реакций.



Окислительно-восстановительные реакции бывают трех видов:

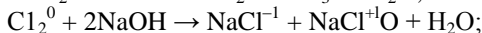
- **межмолекулярные**, в случае, когда окислитель и восстановитель входят в состав разных веществ. Например, в реакции, протекающей по уравнению



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

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

• **диспропорционирования**, когда идентичные атомы одного вещества одновременно окисляются и восстанавливаются (самоокисление–самовосстановление). В реакциях диспропорционирования одна часть атомов одного и того же вещества выступает в роли окислителя, а другая (в той же степени окисления) – в роли восстановителя. В реакциях внутримолекулярного окисления-восстановления атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе одной формульной единицы. Это могут быть атомы как одного элемента, но в разных степенях окисления, так и разных элементов. Разновидностями редокс-реакций являются реакции диспропорционирования:



Cl_2 – окислитель и восстановитель.

Атомы в максимальной степени окисления могут проявлять только окислительные свойства, а в минимальной – только восстановительные. Вещества, в составе молекул которых содержатся атомы в промежуточных степенях окисления, обладают редокс-амфотерностью, т. е. способностью вступать в реакции как с окислителями, так и с восстановителями (например, пероксид водорода).

Типичными восстановителями являются:

- 1) металлы;
- 2) некоторые неметаллы с низкой электроотрицательностью: H_2 , C ;
- 3) соединения, в которых элемент находится в низшей степени окисления: H_2S^{-2} , N^{-3}H_3 , C^{-4}H_4 , HCl^{-1} .

Типичными окислителями служат:

- 1) наиболее электроотрицательные неметаллы: O_2 , F_2 , Cl_2 ;
- 2) соединения, в которых элемент находится в высшей степени окисления: $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$, HN^{+5}O_3 , $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7$.

Фактор эквивалентности вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции, вычисляется по формуле $f_{\text{эkv}(X)} = 1/n$, где

$n < 1$ – число электронов, которое отдает или присоединяет одна частица вещества.

Для самопроизвольного протекания ОВР необходимо, чтобы алгебраическая величина потенциала одной сопряженной пары (окислителя) была больше другой (восстановителя) и, следовательно, чтобы разность потенциалов сопряженных пар была величиной положительной. ЭДС = $E^\circ_{\text{ок}} - E^\circ_{\text{вос}} > 0$.

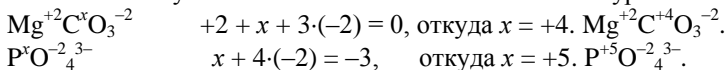
Из всех возможных при данных условиях ОВР в первую очередь (как правило) протекает та, которая имеет наибольшую разность окислительно-восстановительных потенциалов.

При изучении этой темы необходимо ясно усвоить понятия «окисление», «восстановление», «степень окисления элемента», иметь четкое представление об окислительной и восстановленной способности элементов и их ионов, уметь составлять уравнения реакций окисления-восстановления.

Типовое задание. Определите степени окисления элементов в соединениях MgCO_3 , PO_4^{3-} .

Методика выполнения.

Степень окисления – это условный заряд атома, рассчитанный исходя из того, что молекула состоит из ионов. В молекуле сумма степеней окисления всех элементов равна нулю, а в ионе – заряду иона. Обозначим искомую степень окисления за x и составим уравнения.



При составлении ОВР в настоящее время используют метод электронного баланса. Исходят из того, что общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу электронов, принимаемых окислителем. Для подбора коэффициентов методом электронного баланса составляют схему реакции, определяют элементы, изменившие степень окисления, и составляют отдельные схемы электронного баланса для процессов окисления и восстановления. Те наименьшие числа, на которые необходимо умножить обе схемы, чтобы уравнять число отданных и присоединенных электронов, и будут коэффициентами при окислителе и восстановителе. Затем подбирают коэффициенты для других веществ, участвующих в реакции.

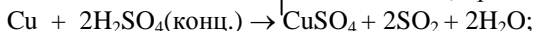
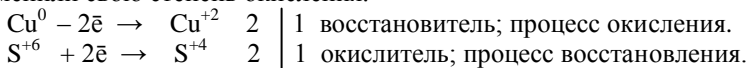
Типовое задание. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в уравнении окислительно-восстановительной реакции. Укажите окислитель и восстановитель.

Методика выполнения.

1. Определим степени окисления элементов:



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

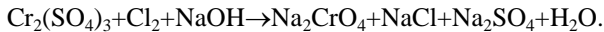
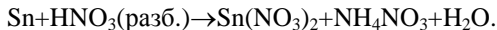
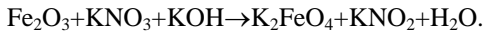
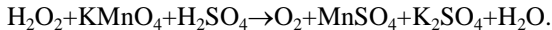
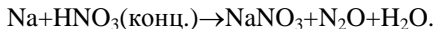
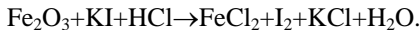
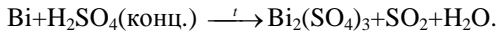
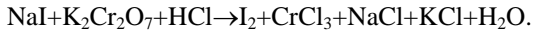
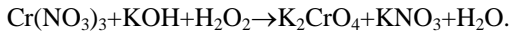
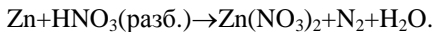
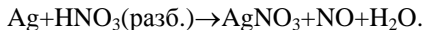
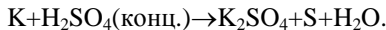
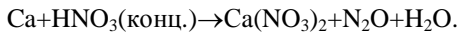
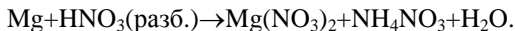
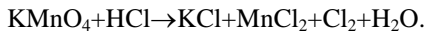
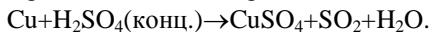
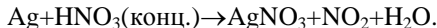
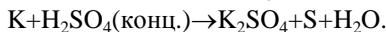
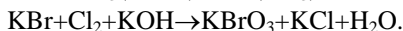
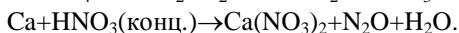
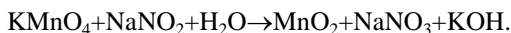


H_2SO_4 – окислитель, восстанавливается.

Cu – восстановитель, окисляется.

Задания для самостоятельной работы

Методом электронного баланса подберите коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций. Укажите восстановитель и окислитель.



2.8. Координационные соединения

Наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ представляют комплексные, или координационные, соединения (КС). В процессе изучения этой темы необходимо составить четкое представление о механизме донорно-акцепторной связи и особенностях координационных соединений, их пространственной структуре и устойчивости, типах лигандов, а также о той роли, которую играют минеральные, органические и органо-минеральные комплексные соединения в живых организмах.

В последнее время в научной литературе наряду с термином «комплексные соединения» часто употребляется тождественный ему термин «координационные соединения». Процесс образования комплексных соединений называют **процессом комплексообразования**.

Координационными называются **соединения**, в узлах кристаллических решеток которых находятся комплексные частицы, способные к существованию в растворах. Эти частицы образованы за счет координации электрон-дефицитным атомом, или катионом (акцепторы электронов), электронейтральных частиц, или анионов (доноры электронов).

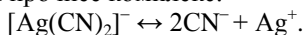
Строение и свойства координационных соединений объясняются координационной теорией, основы которой были заложены в 1893 г. А. Вернером. В состав комплексного соединения входит сложная частица, состоящая из центрального атома, также называемого **комплекссообразователем** (ион металла), вокруг которого располагаются (координируются) нейтральные молекулы, или анионы, называемые **лигандами**. Число координированных лигандов чаще всего равно 6, 4 или 2. Координация лигандов около центрального атома осуществляется за счет образования химических связей. Эти связи называют координационными. Количество координационных связей, которые образует один лиганд с комплекссообразователем, называется **дентатностью** лиганда (моно-, ди-, три-, тетрадентатный и т. д.). Общее число химических связей, которое комплекссообразователь образует с лигандами, называется **координационным числом** комплекссообразователя. Совокупность иона металла и окружающих его лигандов была названа Вернером **внутренней сферой комплекса**. В формулах координационных соединений ее заключают в квадратные скобки. Все, что находится за квадратными скобками, составляет **внешнюю сферу**.

В зависимости от знака заряда внутренней сферы различают **анионные** комплексы, например, $K_2[Zn(CN)_4]$, где внутренняя сфера

$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ – анион; **катионные** комплексы – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, где внутренняя сфера $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – катион; и **нейтральные** комплексы – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]^0$. Нейтральные комплексные соединения не имеют внешней сферы. Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме заряда центрального иона и заряда лигандов.

Строение комплексного соединения состава $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ следующее: ионы K^+ – внешняя сфера; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – внутренняя сфера комплексного соединения, состоящая из комплексообразователя (ион Fe^{3+}) и лигандов (ионов CN^-). Один лиганд CN^- связывается с комплексообразователем (Fe^{3+}) только одной связью, поэтому дентатность этого лиганда равна 1. Количество координационных связей, которыми комплексообразователь связан со всеми лигандами, равно 6, следовательно, координационное число железа в данном комплексном соединении равно 6.

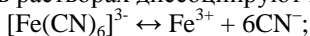
Комплексный ион в водном растворе не обладает абсолютной устойчивостью. Диссоциация комплексной частицы по внутренней координационной сфере протекает частично; чем в меньшей степени это происходит, тем прочнее комплекс. Количественно прочность (устойчивость) комплекса характеризуется константой устойчивости. С практическими целями часто пользуются величиной, обратной константе устойчивости – константой нестойкости $K_{\text{н}}$. Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплекс.



Выражение константы нестойкости комплексного иона имеет вид

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

Комплексные ионы в растворах диссоциируют незначительно:



$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \}} = 1 \cdot 10^{-31}.$$

В водном растворе в отсутствии других лигандов ион металла существует в виде аквакомплекса: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ – тетрааквамедь(II). Образование в водном растворе нового комплекса происходит за счет постепенного замещения молекул воды координационной сферы аквакомплекса на другие лиганды:

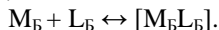


Такой процесс комплексов называется лигандным обменом. Прочность и состав образующихся комплексных соединений зависят от многих факторов. Помимо природы реагирующих веществ влияние оказывают и условия проведения реакций. В большинстве случаев в малополярных растворителях прочность комплексных соединений выше, чем в полярных. На устойчивость комплексных ионов может также влиять рН среды.

При наличии в растворе нескольких лигандов, способных к образованию комплексного соединения с ионом металла, наблюдается совмещенное лигандообменное равновесие. Процессы образования комплексных соединений иона металла с каждым из лигандов оказываются конкурирующими: преобладающим будет процесс, который приводит к образованию наиболее прочного комплексного соединения. Заключение о сравнительной прочности комплексных соединений на основании величин констант нестойкости можно делать только для соединений с одинаковым координационным числом.

Рассмотрим пример конкуренции за ион металла. В растворе присутствуют ионы цинка, аммиак, цианид-ионы. Ион цинка способен образовывать кроме аквакомплекса $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]$ аммиачный комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и цианидный комплекс $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. Поскольку каждый из присутствующих в данном растворе лигандов является монодентатным, а цинк во всех трех комплексных ионах имеет координационное число 4, устойчивость соединений можно сравнить непосредственно по константам. Более прочным является цианидный комплекс.

В живом организме постоянно происходят образование и разрушение жизненно необходимых биокомплексов $[\text{M}_\text{Б}\text{L}_\text{Б}]$, построенных из катионов «металлов жизни», или биометаллов ($\text{M}_\text{Б}$) и биолигандов ($\text{L}_\text{Б}$):



При этом за счет обмена с окружающей средой поддерживается на определенном уровне концентрация ионов в этом равновесии, что приводит к изменениям в метаболизме организма вплоть до патологических. Нарушение металлолигандного баланса происходит по разным причинам:

-долговременное непоступление в организм катионов биометаллов ($\text{M}_\text{Б}$);

-поступление катионов биометаллов в значительно больших количествах, чем необходимо для жизнедеятельности.

Эти нарушения могут быть вызваны несбалансированным питанием или биогеохимическими особенностями территории. Но чаще всего

это связано с неразумной деятельностью человека, загрязняющего окружающую среду соединениями, чуждыми живой природе.

Более серьезные нарушения в метаболизме организмов вызываются поступлением катионов металлов-токсикантов (M_T) или лигандов-токсикантов (L_T), а иногда образованием не свойственных ему лигандов (лигандная патология). Например, при красной волчанке гидролиз пептидов приводит к образованию чужеродных соединений, которые, являясь лигандами-токсикантами, эффективно связывают катионы меди. В результате в организме не образуются жизненно необходимые медьсодержащие ферменты и тем самым нарушается металлолигандный баланс.

Поскольку в соответствии с законами химии всегда побеждает то равновесие, которое приводит к образованию более устойчивых соединений, то наличие металлов-токсикантов и лигандов-токсикантов в организме сопровождается серьезным нарушением состояния металлолигандного гомеостаза. В результате деятельности человека в окружающую среду поступают различные вещества. Существенную роль в загрязнении окружающей среды металлами-токсикантами играют электрохимические производства, поставляющие практически любые металлы-токсиканты, особенно ртуть, кадмий и хром, выхлопные газы автотранспорта – свинец, а также отходы металлургической и атомной промышленности.

Отравление комплексообразователями-токсикантами: ионами ртути, мышьяка, свинца, кадмия и таллия – имеет поливариантный характер и происходит из-за блокирования ими сульфгидрильных групп белков или в результате взаимодействия их с ДНК и РНК, с фосфолипидами мембран, а также вследствие вытеснения из активных центров ферментов ионов меди и цинка. Все эти процессы протекают с образованием прочных комплексов с металлами-токсикантами [$M_T L_E$].

Воздействие металлов-токсикантов на организм усиливается вследствие появления в водоемах хелатообразующих лигандов. Наличие их в водоемах приводит к растворению осадков из соединений, содержащих катионы металлов-токсикантов, из-за образования водорастворимых комплексов, проникающих сквозь биомембраны и попадающих таким образом в организм рыб и других морских животных, а затем в организм человека. Кроме того, присутствие таких комплексных соединений металлов-токсикантов далеко не всегда можно обнаружить традиционными доступными методами, что искажает сведения о степени загрязненности используемых вод. Попадание в организм как

свободных, так и связанных в комплексы катионов металлов-токсикантов может вызвать тяжелые последствия, например, появление опухолей, мутагенез, нарушение обмена веществ.

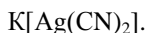
Детоксикацию организма от металлов-токсикантов можно проводить при помощи лиганд-препаратов на основе полиидентатных лигандов, которые образуют с токсикантами прочные водорастворимые комплексы (хелатотерапия). При хелатотерапии необходимо, чтобы металлы-токсиканты связывались с вводимым препаратом (П) в комплекс $[M_TП]$, более устойчивый, чем комплекс $[M_TL_B]$.

Для детоксикации организма при отравлении металлами-токсикантами можно использовать EDTA, однако при больших дозах этот препарат начнет связывать еще и ионы кальция, что вызовет расстройство многих функций. Поэтому для выведения свинца, ртути, кадмия, урана используют препарат *тетацин кальций* (кальцийдинатриевая соль EDTA), имеющий низкое сродство с ионами кальция. При долгом приеме тетацинкальция рекомендуется принимать препараты, содержащие железо и витамин B_{12} , чтобы уменьшить побочное действие препарата, связанное с образованием им комплексов с катионами железа или кобальта, входящих в состав важных биоккомплексов.

Эффективными препаратами для хелатотерапии являются унитиол (2,3-димеркаптопропансульфонат натрия), сукцимер (2,3-димеркаптоянтарная кислота) и пеницилламин (2-амино-3-меркапто-3-метилмасляная кислота). Эти хелатирующие реагенты эффективно связывают почти все металлы-токсиканты, но не выводят из организма ионы биометаллов. Универсальным антидотом при различных отравлениях является тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, содержащий тиосульфат-ион — активный лиганд в отношении металлов-токсикантов.

Необходимо уметь рассчитывать координационное число иона-комплексообразователя и заряд комплексного иона, а также составлять уравнения реакций образования и диссоциации комплексных соединений.

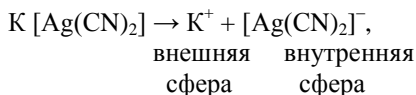
Типовое задание. Охарактеризуйте координационное (комплексное) соединение: название, структура, первичная и вторичная диссоциация:



Методика выполнения.

1. Название – дицианоаргентат(I) калия.

2. Первичная диссоциация и структура (состав) комплексного соединения:

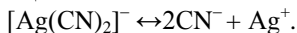


где Ag^+ – комплексообразователь;

CN^- – монодентатный лиганд.

Один лиганд CN^- связывается с комплексообразователем (Ag^+) только одной связью, поэтому дентатность этого лиганда равна 1. Количество координационных связей, которыми комплексообразователь связан со всеми лигандами, равно 2, следовательно, координационное число серебра в данном комплексном соединении равно 2.

3. Вторичная диссоциация комплексного иона:



4. Выражение константы нестойкости комплексного иона:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]}$$

Задание для самостоятельной работы

Охарактеризуйте координационное (комплексное) соединение: название, структура, первичная и вторичная диссоциация):

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$; $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$; $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$; $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$; $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$; $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

2.9. Коллоидные растворы

Система, в которой одно вещество раздроблено и распределено в массе другого вещества, называется **дисперсной системой**. Вещество, распределенное в виде отдельных частиц (твердых частиц, капель жидкости, пузырьков газа и т. д.), называется **дисперсной фазой**. Вещество, в котором распределена дисперсная фаза, – **дисперсионной средой**. Дисперсная фаза нерастворима в дисперсионной среде и отделена от нее поверхностью раздела. Дисперсные системы различаются степенью дробления дисперсной фазы. Степень измельчения (дробления) вещества называется степенью дисперсности. По степени дисперсности дисперсные системы разделяются на три вида:

- 1) грубодисперсные (суспензии, эмульсии и т. д.) – 100 нм;
- 2) коллоидные – 1–100 нм;
- 3) молекулярно-ионные (истинные растворы) – 1 нм.

Коллоидные системы представляют собой вид дисперсных систем с размером частиц дисперсной фазы от 1 до 100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Диспергирование (дробление) растворенного вещества в истинных растворах происходит до молекул и ионов. В коллоидных системах частицы дисперсной фазы представляют собой относительно крупные агрегаты, состоящие из сотен и тысяч молекул, ионов и атомов.

Жидкие коллоидно-дисперсные системы называются коллоидными растворами, или золями. От истинных растворов коллоидные растворы отличаются рядом специфических свойств: они относительно неустойчивы, частицы дисперсной фазы не проходят через мембрану, обладают малой скоростью диффузии, способны рассеивать свет.

Если направить пучок света через коллоидный раствор, то частички растворенного вещества рассеивают свет – в жидкости наблюдается светящийся конус (конус Тиндала).

Это свойство коллоидных растворов отличает их от истинных, которые свет не рассеивают.

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 KI.



Коллоидная частица имеет отрицательный заряд, поэтому гранула при электрофорезе будет двигаться к аноду.

Коллоидные растворы на практике получают двумя способами:

а) дроблением более крупных частиц до коллоидных размеров (дисперсионный метод);

б) соединением мелких частиц в более крупные до коллоидных размеров (конденсационный метод).

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.

Свойства коллоидных растворов

1. Молекулярно-кинетические свойства.

Как показали многочисленные исследования, коллоидные системы по своим молекулярно-кинетическим свойствам принципиально ничем не отличаются от обычных (истинных) растворов, только эти свойства у зольей и растворов высокомолекулярных соединений выражены значительно (в сотни и тысячи раз) слабее.

Броуновское движение. Частицы дисперсной фазы золь под влиянием ударов молекул растворителя находятся в состоянии непрерывного хаотического движения. Так, если рассматривать какой-либо золь в ультрамикроскоп, можно заметить, что частицы золь все время беспорядочно движутся.

Броуновское движение является следствием теплового движения. Оно совершенно не зависит от природы вещества, но изменяется в зависимости от температуры, вязкости среды и размеров частиц. Под действием беспорядочных ударов молекул растворителя частицы дисперсной фазы также совершают беспорядочные движения. Перемещение в пространстве этих частиц совершается в результате усредненно-го действия всей совокупности ударов за время наблюдения (в 1 с частица испытывает около 10^{20} ударов). Число ударов, приходящихся с разных сторон, при малых размерах частиц обычно неодинаково, и частицы передвигаются в пространстве по сложной траектории. Если размеры и масса частиц дисперсной фазы превышают определенные пределы, вероятность взаимной компенсации ударов оказывается значительно выше. Вот почему частицы размером, например, 4–5 мкм совершают только небольшие колебательные движения около некоторого центра. При более крупных размерах частиц броуновское движение не наблюдается.

Диффузия и флуктуация. Если в каком-либо растворе частицы распределены неравномерно (содержание их у дна сосуда больше, чем в верхнем слое), общее число смещений частиц снизу вверх будет больше, чем сверху вниз. При этом частицы будут передвигаться вверх до тех пор, пока не наступит выравнивание концентраций.

Самопроизвольный процесс выравнивания концентраций коллоидно-дисперсных частиц за счет броуновского движения получил название **диффузии**.

Флуктуация представляет собой самопроизвольное отклонение плотности, концентрации или параметра от среднего равновесного значения в микрообъемах системы. Отклонения можно объяснить тем, что хаотическое движение частиц приводит к случайному попаданию в выделенный микрообъем то большего, то меньшего числа частиц.

Осмотическое равновесие. Осмотическое давление, подобно газовому, является коллигативным свойством растворов, т. е. зависящим только от числа свободно движущихся коллоидных частиц. Если учесть, что объем и масса коллоидных частиц значительно больше, чем объем и масса молекул низкомолекулярных веществ, то при одной и той же весовой концентрации коллоидного и истинного растворов в единице объема содержится значительно меньше частиц, чем в единице объема истинного раствора. Вот почему по сравнению с последни-

ми коллоидные растворы обладают ничтожно малым осмотическим давлением.

Седиментационное равновесие. Частицы вещества, диспергированного в жидкой или газообразной среде, постоянно находятся под влиянием двух противоположно направленных сил: силы тяжести, под действием которой частицы данного вещества оседают, и сил диффузии, под влиянием которых частицы стремятся переместиться из области больших в область меньших концентраций, т. е. к равномерному распределению в объеме. Процесс оседания частиц под действием силы тяжести носит название **седиментация** (от лат. *sedimentum* – оседаение). Если в системе силы тяжести полностью уравновешены силами диффузии, наступает так называемое седиментационное равновесие, которое характеризуется равенством скоростей седиментации и диффузии. При этом через единицу поверхности сечения в единицу времени проходит вниз столько же оседающих частиц, сколько их проходит вверх с диффузионным потоком. Седиментационное равновесие характеризуется постепенным уменьшением концентрации частиц в направлении от нижних слоев к верхним.

2. Оптические свойства.

Опалесценция. Если размер частиц меньше длины полуволны падающего света, наблюдается дифракционное рассеяние света. Свет как бы обходит (огибает) встречающиеся на пути частицы. При этом имеет место частичное рассеяние в виде волн, расходящихся во все стороны. В результате рассеяния света каждая частица является источником новых, менее интенсивных волн, т. е. происходит как бы самосвечение каждой частицы. Явление рассеяния света мельчайшими частицами получило название **опалесценции**. Оно свойственно преимущественно золям (жидким и твердым), наблюдается только в отраженном свете, т. е. сбоку или на темном фоне. Выражается это явление в проявлении некоторой мутноватости золя и в смене («переливах») его окраски по сравнению с окраской в проходящем свете. Так, белые золи (золь серебра хлорида, канифоли и др.) опалесцируют голубоватым цветом.

Эффект Фарадея – Тиндаля. Если на пути луча света поставить один стакан с раствором натрия хлорида, а другой – с гидрозоле яичного белка, то в стакане с золем можно увидеть световую дорожку (конус), в то время как в стакане с натрий хлоридом луч почти не заметен. Светящийся конус в жидкостях был назван конусом (или эффек-

том) Фарадея – Тиндаля по имени ученых, впервые наблюдавших это явление.

Появление конуса Фарадея – Тиндаля объясняется явлением рассеяния света коллоидными частицами размером $0,1-0,001$ мкм. Длина волн видима в части спектра $0,76-0,38$ мкм, поэтому каждая коллоидная частица рассеивает падающий на нее свет. Он виден в конусе Фарадея – Тиндаля, когда луч зрения направлен под углом к проходящему через золь лучу.

Эффект Фарадея – Тиндаля – явление, идентичное опалесценции. Отличается от последней только видом коллоидного состояния, т. е. микрогетерогенности системы. Характерно только для коллоидных систем.

Окраска коллоидных растворов. В результате избирательного поглощения света (абсорбции) в сочетании с дифракцией образуется та или иная окраска коллоидного раствора. Опыт показывает, что большинство коллоидных растворов ярко окрашено в самые разнообразные цвета, начиная от белого и кончая совершенно черным, со всеми оттенками цветового спектра.

Один и тот же золь имеет различную окраску в зависимости от того, в проходящем или отраженном свете она рассматривается. Золи одного и того же вещества в зависимости от способа приготовления могут приобретать различную окраску – явление *полихромии* (многоцветности). Окраска золь в данном случае зависит от степени дисперсности частиц. Так, грубодисперсные золи золота имеют синюю окраску, большей степени дисперсности – фиолетовую, а высокодисперсные – ярко-красную.

3. Электрические свойства.

Полный термодинамический потенциал ϕ возникает между потенциалопределяющими ионами и противоионами, т. е. на границе между твердой и жидкой фазами золя.

Электрокинетический, или дзета-потенциал (ξ -потенциал), возникает между гранулой и диффузным слоем, т. е. между неподвижной и подвижной частями коллоидной частицы. Чем больше толщина диффузного слоя, тем больше ξ -потенциал и тем устойчивее коллоидный раствор. Дзета-потенциал определяется толщиной диффузного слоя противоионов, следовательно, его величина находится в обратной зависимости от концентрации электролитов, присутствующих в растворе. Увеличение концентрации электролитов влечет за собой уменьшение толщины диффузного слоя и, как следствие, уменьшение дзета-

потенциала. Наоборот, разбавление золя способствует увеличению толщины диффузного слоя за счет перехода противоионов из адсорбционного слоя. Таким образом, дзета-потенциал очень чувствителен к посторонним электролитам. Причем влияние на него оказывают и ионы, имеющие заряд обратного знака.

Влияние постороннего иона на величину дзета-потенциала тем сильнее, чем больше заряд иона. Знак электрокинетического потенциала зависит от химической природы твердой фазы. Кислые вещества (кремниевая кислота, мастика, танин, сульфиды металлов, сера) в водном растворе имеют отрицательный заряд. Особенно ясно выступает зависимость знака дзета-потенциала твердой фазы от ее химического характера при рассмотрении групп кислотного (карбоксильные) и основного (амины) характера.

4. Электрокинетические явления.

Электрофорез – это движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле к противоположно заряженному электроду.

Электроосмос – это направленное движение дисперсионной среды через полупроницаемую мембрану при наложении постоянного электрического поля.

Детальное исследование электрокинетических явлений коллоидно-дисперсных систем позволило сделать ряд общих выводов.

1. Все золи по знаку заряда их дисперсной фазы при явлениях электрофореза и электроосмоса могут быть разделены на положительно и отрицательно заряженные. Положительный заряд имеют гидрозоли таких гидроксидов, как $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, а также водные растворы основных красителей (метиленовый синий, метиленовый зеленый) и др. Отрицательный заряд частиц дисперсной фазы имеют гидрозоли золота, серебра, платины, а также водные растворы кислых красителей (флуоресцеин, кислый фуксин).

2. Электрофорез и электроосмос в золях не являются процессами односторонними. Оба они представляют собой единство двух противоположных процессов.

3. При наличии определенных условий во многих случаях коллоидные частицы в золях могут перезаряжаться, т. е. менять свой знак заряда на обратный.

4. Величина и знак заряда, которые несет на себе коллоидная частица, также меняются в зависимости от концентрации самого золя и от концентрации (а также от природы) посторонних ионов, присутствующих в золях.

Устойчивость коллоидных растворов. **Кинетическая устойчивость** – это способность дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения.

Факторами кинетической устойчивости, кроме броуновского движения, являются дисперсность, вязкость дисперсионной среды, разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Системы, в которых скорость осаждения взвешенных частиц под влиянием силы тяжести настолько мала, что ею можно пренебречь, принято называть **кинетически устойчивыми**.

Агрегативная устойчивость – это способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и тем удерживать определенную степень дисперсности. Потеря агрегативной устойчивости приводит к взаимному слипанию коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов. Фактором агрегативной устойчивости является наличие у коллоидных частиц одноименных зарядов, которые мешают им соединяться в более крупные частицы, а также наличие вокруг ядра коллоидных мицелл сольватных оболочек, состоящих из прочно связанных молекул растворителя.

Коллоидные частицы, потеряв заряд, сталкиваясь друг с другом, укрупняются и выпадают в виде осадка. Процесс укрупнения коллоидных частиц называется **коагуляцией**. Практически коагуляция может быть вызвана добавлением электролитов и повышением температуры. Один из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы, вызывает ее нейтрализацию. Чем больше заряд коагулирующего иона, тем больше его коагулирующая способность. Коллоидное состояние вещества является одним из наиболее распространенных в природе. Важнейшие составные части растворов биологических организмов: кровь, лимфа, протоплазма и т. д. – находятся в коллоидном состоянии.

Коллоидные частицы, совершая броуновское движение, могут при столкновении приближаться настолько, что между ними начинают проявлять себя силы Ван-дер-Ваальса. В результате мицеллы начинают слипаться, частицы дисперсной фазы укрупняются и происходит коагуляция. При этом большей частью образуются настолько крупные хлопья, что они выпадают в осадок (процесс седиментации). В результате этого коллоидный раствор «разрушается». Практически коагуляцию можно вызвать различными внешними воздействиями: добавлением небольших количеств электролита, концентрированием коллоидного раствора, изменением температуры, действием ультразвука, электромагнитного поля и др.

Явление коагуляции лежит в основе многих патологических процессов, протекающих в живых системах. Коагуляция коллоидных растворов фосфата кальция и холестерина в крови приводит к образованию осадков и отложению их на внутренней поверхности кровеносных сосудов (склеротические изменения сосудов).

Коагуляция проявляется в процессе свертывания крови. Свертывание крови играет в организме две противоположные роли: с одной стороны, уменьшает потерю крови при повреждении ткани, с другой – вызывает образование тромбов в кровеносной системе. Свертывание крови – очень сложный ферментативный процесс. Одновременно в крови действует антисвертывающая система, основой которой является гепарин – антикоагулянт крови.

Природу крови необходимо учитывать при ее консервировании. Так как свертыванию крови способствуют катионы кальция, то их удаляют из крови, предназначенной для консервирования, используя различные физико-химические способы. Например, добавка цитрата натрия переводит кальций в осадок, после чего кровь сохраняется в охлажденном состоянии, оставаясь пригодной для переливания в течение 30 суток. Цельную кровь можно декальцинировать также методом ионообмена, используя для этого Na-катиониты.

В биологических системах наибольшее практическое значение имеет коагуляция при добавлении небольших количеств электролита, поскольку коллоидные растворы клеток и биологических жидкостей находятся в соприкосновении с электролитами. Коагуляцию коллоидного раствора может вызвать любой электролит. Однако для каждого электролита необходима своя минимальная концентрация, называемая порогом коагуляции ($c_{пк}$).

Порогом коагуляции называется минимальное количество электролита, которое необходимо добавить к коллоидному раствору, чтобы вызвать явную коагуляцию (заметную на глаз) – помутнение раствора или изменение его окраски. Порог коагуляции можно рассчитать по формуле

$$c_{пк} = c_{эл} \cdot V_{эл} / (V_{кр} + V_{эл}),$$

где $c_{эл}$ – исходная концентрация раствора электролита;

$V_{эл}$ – объем раствора электролита, добавленного к коллоидному раствору;

$V_{кр}$ – объем коллоидного раствора.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующим действием (γ). Коагулирующее действие электролитов на кол-

лоидные 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 I⁻) происходит за счет действия положительно заряженных ионов. Поэтому при добавлении к этому золю растворов NaCl, CaCl₂, AlCl₃ коагулирующее действие катионов Na⁺, Ca²⁺, Al³⁺ будет резко возрастать:

$$\gamma(\text{Na}^+) : \gamma(\text{Ca}^{2+}) : \gamma(\text{Al}^{3+}) = 1 : 64 : 729.$$

Коагуляция золя AgI с положительно заряженными гранулами (потенциалопределяющие ионы-катионы Ag⁺, наоборот, идет за счет отрицательно заряженных ионов. Добавление к золю растворов KCl, K₂SO₄, K₃[Fe(CN)₆] вызовет увеличение коагулирующего действия анионов в следующем порядке:

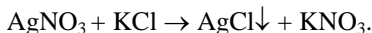
$$\gamma(\text{Cl}^-) : \gamma(\text{SO}_4^{2-}) : \gamma[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 1 : 64 : 729.$$

От правила Шульце – Гарди встречаются отклонения, поскольку на коагулирующее действие иона, кроме заряда, влияют радиус коагулирующего иона, а также природа иона, сопутствующего иону-коагулянту. Сильное влияние электролита на коагуляцию коллоидных растворов следует учитывать при введении растворов солей в живые организмы. При этом имеет значение не только концентрация, но и заряд вводимых ионов. Так, физиологический раствор хлорида натрия (0,9 %) нельзя заменить изотоническим раствором сульфата магния, поскольку в этой соли имеются двухзарядные ионы Mg²⁺ и SO₄²⁻, обладающие более высоким коагулирующим действием, чем ионы Na⁺ и Cl⁻.

При инъекциях электролита в мышечную ткань или кровь необходимо вводить его постепенно, медленно, чтобы не вызвать коагуляцию биологических коллоидных систем. Быстрое введение электролита из-за малой скорости диффузии его в крови или мышечной ткани приводит к накоплению электролита, локальному (местному) превышению его пороговой концентрации и вызывает коагуляцию биосубстратов, которую трудно остановить. При медленном введении электролит успевает уноситься с током крови и диффундировать в соседние ткани, поэтому пороговая концентрация не достигается, и коагуляция не наступает. Это явление в живых тканях называется «привыканием».

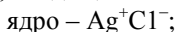
Типовое задание. Напишите формулу мицеллы гидрозоля хлорида серебра(I), полученного при взаимодействии сильноразбавленного раствора хлорида калия с избытком нитрата серебра(I). Определите направление движения гранулы при электрофорезе.

Решение. 1. Запишем уравнение реакции, приводящей к получению золя, например:



2. Установим состав ядра коллоидной частицы. Это вещество, образующее осадок, – AgCl; хлорид серебра имеет ионную кристаллическую решетку, состоит из ионов Ag^+ и Cl^- . Состав ядра – $m\text{AgCl}$ (m – некоторое число).

3. В избытке – AgNO_3 . Сравним ионы вещества, находящиеся в растворе в избытке, с ионами, входящими в состав ядра:

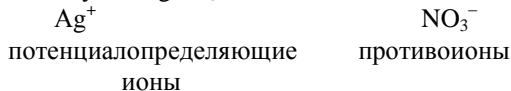


Одноименные или близкие по химической природе ионы могут быть ионами-стабилизаторами (потенциалопределяющими ионами), ионы-стабилизаторы в данном случае Ag^+ .

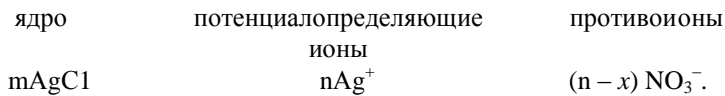
4. Запишем выделенные две части мицеллы – ядро и слой потенциалопределяющих ионов. В нашем случае это $m\text{AgCl} \ n\text{Ag}^+$.

5. Обратим внимание на заряд образующейся системы, в данном случае – положительный.

6. Выберем противоионы. Это тоже ионы вещества, находящиеся в избытке. В данном случае AgNO_3 дает:



7. Продолжим схему строения мицеллы, записав слой противоионов:



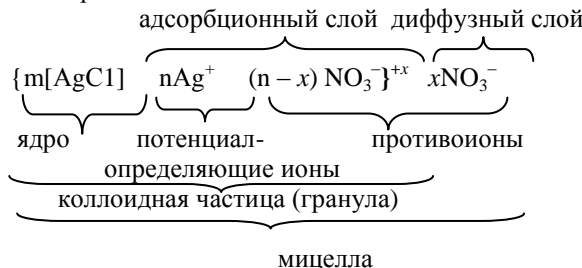
Противоионы взаимодействуют со слоем потенциалопределяющих ионов кулоновскими силами. Поэтому число этих ионов ($n - x$) несколько меньше количества потенциалопределяющих ионов (n).

8. Зафиксируем знак заряда записанной системы – коллоидной частицы:



Поскольку $n > (n - x)$, то вся система заряжена положительно.

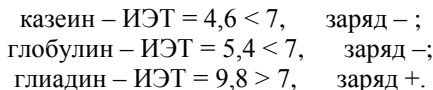
9. Завершим запись мицеллы, указав диффузный слой, который состоит из остальных противоионов.



10. Гранула заряжена положительно, поэтому при электрофорезе будет двигаться к катоду.

Типовое задание. В растворе имеется смесь белков – казеин, глиадин и глобулин – с 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:



Таким образом, при электрофорезе казеин и глобулин будут двигаться к аноду, а глиадин – к катоду.

Пример. 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 = 3,5 будем иметь избыток H^+ :

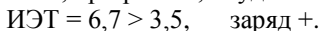
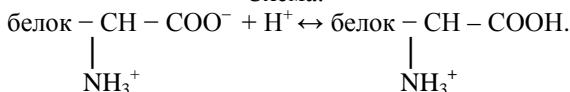


Схема:



Таким образом, при электрофорезе белок будет двигаться к катоду.

Типовое задание. Определите знак заряда белка с изоэлектрической точкой, равной 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 значения показателя ИЭТ, то белок заряжен положительно. Если рН раствора больше значения показателя ИЭТ, то белок заряжен отрицательно.

Так как в растворе концентрация ионов водорода равна 10^{-5} моль/дм³, раствор имеет рН=5, что меньше значения показателя ИЭТ, равного 7,8, следовательно, в нашем случае белок заряжен положительно и при электрофорезе будет двигаться к катоду.

Задания для самостоятельной работы

1. Для получения гидрозоля иодида серебра смешали 20 мл 0,005н. раствора нитрата серебра с 50 мл 0,1н. раствора иодида калия. Напишите схему строения мицеллы этого золя. Определите заряд гранулы и направление ее движения при электрофорезе.

2. Получен золь желатина в буферном растворе с рН=3. Какой заряд будут иметь частицы желатина, если изоэлектрическая точка его находится при рН=4,7?

3. Золь бромида серебра получен смешиванием 20 мл 0,005н. раствора нитрата серебра и 30 мл 0,0025н. раствора бромида калия. Напишите схему строения мицеллы полученного золя и определите направление движения гранулы бромида серебра при электрофорезе.

4. 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?

5. Золь бромида серебра получен сливанием равных объемов 0,01н. раствора PbBr₂ и 0,0005н. раствора AgNO₃. Напишите формулу мицеллы и укажите название всех ее слоев.

6. Казеин, изоэлектрическая точка которого находится при рН=4,9, поместили в раствор, в котором концентрация гидроксидных ионов в 10 раз больше, чем в воде. Как заряжен казеин в растворе?

7. Напишите формулу мицеллы, полученной сливанием равных объемов 0,0004н. раствора бромида рубидия и 0,01н. раствора нитрата серебра. Назовите все слои мицеллы.

8. Получен золь глобулина в буферном растворе с $\text{pH}=3,0$. Какой заряд будут иметь частицы глобулина, если его изоэлектрическая точка находится при $\text{pH}=6,8$?

9. Напишите схему строения мицеллы гидрозоля бромида серебра, полученного при взаимодействии разбавленного раствора нитрата серебра с избытком бромида калия. Назовите все слои мицеллы.

10. Изоэлектрическая точка казеина равна 4,6. Его поместили в буферный раствор с $\text{pH}=6,8$. Какой заряд будет иметь казеин? Покажите это схематически.

11. Напишите формулу мицеллы гидрозоля бромида серебра, полученного при взаимодействии сильноразбавленного раствора бромида калия с избытком нитрата серебра. Определите направление движения гранулы при электрофорезе.

12. Изоэлектрическая точка глиаина пшеницы равна 9,8. Его поместили в буферный раствор с $\text{pH} = 7,2$. Какой заряд будет иметь глиадин пшеницы? Покажите это схематически.

2.10. Аналитическая химия

Аналитическая химия – это наука о методах качественного и количественного исследования состава веществ и смесей. Основной целью изучения ее является овладение теоретическими основами и навыками аналитических операций, необходимых для анализа минеральных удобрений, пестицидов, почв, кормов и других объектов. Умение решать задачи позволит студентам более глубоко понять функции отдельных систем организма, а также их взаимодействие с окружающей средой.

Химический анализ основан на фундаментальных законах общей химии. Поэтому, чтобы овладеть аналитическими методами, необходимо знать свойства водных растворов, закономерности образования осадков и коллоидных систем, реакции комплексообразования, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства веществ.

Аналитическая химия устанавливает, какие химические элементы, в какой форме и в каком количестве содержатся в изучаемом объекте. В соответствии с этими задачами в аналитической химии выделяют два больших раздела: качественный анализ и количественный анализ. Сначала устанавливают качественный состав вещества, а затем уже определяют точное содержание элементов теми или другими метода-

ми. В тех случаях, когда состав анализируемого материала приблизительно известен, сразу приступают к количественным измерениям.

На результаты проведения аналитических реакций влияют температура, концентрация растворов, рН среды, присутствие других веществ (мешающих, маскирующих, катализирующих процессы). Поэтому знания методики проведения аналитических реакций очень важны в получении высшего образования биологического профиля. Будущие специалисты, обучающиеся по данному профилю, должны в совершенстве владеть простейшими методами химического анализа, которые в полной мере предоставляет им аналитическая химия.

Главную роль в качественном анализе играют реакции, происходящие между веществами в водных растворах. Вещество должно быть растворено в дистиллированной воде или кислотах. Происходят реакции ионного обмена.

Классический качественный анализ основан на применении качественных *аналитических реакций*, т. е. химических реакций, сопровождающихся определенным внешним эффектом (выпадением или растворением осадка, выделением газа, изменением окраски раствора). **Аналитическая реакция** – это химическое превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками. **Аналитические признаки** – это свойства анализируемого вещества или продуктов его превращения, которые позволяют судить о наличии в нем тех или иных компонентов. Характерные аналитические признаки – цвет, запах, угол вращения плоскости поляризации света, радиоактивность, способность к взаимодействию с электромагнитным излучением и др.

Чаще всего используют следующие реакции:

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

Важными характеристиками аналитических реакций являются их чувствительность и специфичность.

Чувствительность реакции характеризуется минимальным количеством определяемого компонента или минимальной его концентрацией в растворе, при которых с помощью данного реагента этот компонент может быть обнаружен.

Предельная концентрация C_{\min} – это минимальная концентрация вещества в растворе, при которой данная реакция еще дает положительный результат.

Предельное разбавление G – величина, обратная предельной концентрации. Предельную концентрацию выражают отношением 1: G , которое показывает, в какой массе растворителя должна содержаться одна массовая часть вещества, чтобы внешний эффект был еще заметен. Например, для реакции Cu^{2+} с аммиаком предельное разбавление равно 250 000 и предельная концентрация 1:250 000, что означает возможность открыть ионы меди в растворе, содержащем 1 г Cu^{2+} в 250 000 г воды. Реакция считается тем чувствительнее, чем больше предельное разбавление.

Чувствительность реакции зависит от многих условий: кислотности среды, температуры, ионной силы раствора и других, поэтому каждую аналитическую реакцию следует проводить в строго определенных условиях. Если не соблюдать требуемых условий, то реакция может или совсем не пойти, или пойти в нежелательном направлении.

Аналитическая реакция, свойственная только данному иону, называется **специфической реакцией**. Это, например, реакция обнаружения иона NH_4^+ действием щелочи в газовой камере, синее окрашивание крахмала при действии йода и некоторые другие реакции. При наличии специфических реакций можно было бы открыть любой ион непосредственно в пробе исследуемой смеси, независимо от присутствия в ней других ионов. Открытие ионов специфическими реакциями в отдельных пробах всего исследуемого раствора в произвольно выбранной последовательности называется **дробным анализом**.

Отсутствие специфических реакций для большинства ионов делает невозможным проведение качественного анализа сложных смесей дробным методом. Для таких случаев разработан **систематический анализ**. Он состоит в том, что смесь ионов с помощью особых групповых реагентов предварительно разделяют на отдельные группы. Из этих групп каждый ион выделяют в строго определенной последовательности, а потом уже открывают характерной для него аналитической реакцией.

Реактивы, позволяющие в определенных условиях разделять ионы на аналитические группы, называются **групповыми реагентами (реактивами)**. В основе использования групповых реагентов лежит избирательность их действия. В отличие от специфических **избирательные (или селективные) реакции** проходят с несколькими ионами или ве-

ществами. Например, Cl^- -ионы образуют осадки с катионами Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+} , следовательно, эта реакция является селективной для указанных ионов, а соляная кислота HCl может использоваться в качестве группового реагента аналитической группы, включающей эти катионы.

Большинство веществ обладает ограниченной растворимостью в воде. На практике часто приходится встречаться с системами, в которых в состоянии равновесия находятся осадок и насыщенный раствор электролита. В таких случаях скорость процесса растворения осадка будет совпадать со скоростью кристаллизации и соответственно между раствором и осадком наступит динамическое равновесие:



Константа равновесия данного процесса, как и любой другой гетерогенной реакции, определяется только произведением концентраций ионов в растворе и не зависит от концентрации твердого компонента:

$$K_p = K_s = \text{ПР}_{\text{A}_m\text{B}_n} = C_{\text{A}^{n+}}^m \cdot C_{\text{B}^{m-}}^n$$

Произведение концентраций ионов малорастворимого электролита, содержащихся в его насыщенном растворе, есть величина постоянная при данной температуре. Эту величину называют произведением растворимости и обозначают $\text{ПР}(K_s)$.

В общем виде зависимость между K_s и растворимостью s малорастворимого сильного электролита типа A_mB_n выражается следующим уравнением:

$$S_{(\text{A}_m\text{B}_n)} = \sqrt[m+n]{K_s (\text{A}_m\text{B}_n) / m^m n^n}$$

Так как экспериментальное определение активностей отдельных ионов – задача зачастую неразрешимая, то произведение растворимости применяется для малорастворимых электролитов, таких, для которых концентрация ионов в насыщенном растворе невелика. Из вышесказанного следует, что осадок образуется в том случае, когда произведение концентраций ионов малорастворимого электролита становится больше произведения растворимости. И наоборот, растворение осадка малорастворимого электролита происходит при условии, что произведение концентрации его ионов меньше произведения растворимости.

Предлагаемые вопросы и задачи охватывают все основные темы курса в соответствии с программой и включают три раздела:

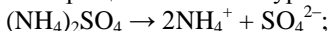
- 1) качественный анализ;
- 2) количественный анализ;

3) физико-химические методы анализа.

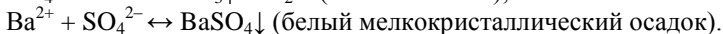
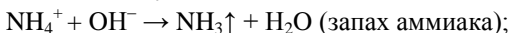
В процессе выполнения заданий студенты могут получать консультации у преподавателей кафедры.

Типовое задание. Запишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, подтверждающие качественный состав $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Укажите признаки реакций.

Решение. Запишем уравнение диссоциации вещества и для каждого иона сокращенное ионное уравнение качественной реакции:



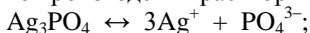
t



Типовое задание. Произведение (константа) растворимости Ag_3PO_4 равно $1,3 \cdot 10^{-20}$. Найдите растворимость Ag_3PO_4 (в моль/л и мг/л).

Решение.

1. Запишем выражение произведения растворимости для Ag_3PO_4 :



с моль 3с моль с моль

$$\text{ПР}(K_s) = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}].$$

2. Выразим ПР через растворимость (в моль/л):

$$\text{ПР}(K_s) = (3c)^3 \cdot c = 27 \cdot c^4.$$

3. Найдём растворимость с (в моль/л):

$$c = \sqrt[4]{\text{ПР} / 27} = \sqrt[4]{1,3 \cdot 10^{-20} / 27} = 4,68 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

4. Найдём растворимость Ag_3PO_4 (в мг/л).

$$m = M \cdot c \cdot V = 419 \cdot 4,68 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^3 = 1,96 \text{ мг/л.}$$

Типовое задание. Растворимость Ag_2CrO_4 равна $2,2 \cdot 10^{-2}$ г/л. Вычислите произведение (константу) растворимости Ag_2CrO_4 .

Решение.

$$\text{Найдём } C: C = m / (M \cdot V) = 2,2 \cdot 10^{-2} / 332 = 6,62 \cdot 10^{-5}.$$



В состоянии равновесия в соответствии с уравнением реакции

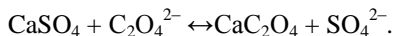
$$C(\text{CrO}_4^{2-}) = S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4); C(\text{Ag}^+) = 2S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4).$$

Выразим величину K_s соли через значение ее растворимости:

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2(S^2) \cdot S = 4S^3(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4 \cdot (6,62 \cdot 10^{-5})^3 = 1,16 \cdot 10^{-12}.$$

Типовое задание. Насыщенный раствор сульфата кальция смешали с вдвое большим объемом раствора оксалата натрия с концентрацией 0,1 моль/л. Образуется ли осадок?

Решение. Запишем уравнение реакции, при протекании которой образуется осадок оксалата кальция:



Осадок образуется, если выполняется термодинамическое условие:

$$P_c > K_s \text{ или } c(\text{Ca}^{2+})c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > K_s (\text{CaC}_2\text{O}_4).$$

Концентрация оксалат-ионов известна по условию задачи. Свободные ионы кальция, которые при взаимодействии с оксалат-ионами могут образовывать осадок, дает насыщенный раствор сульфата кальция. Следовательно, концентрация свободных ионов кальция находим из произведения растворимости (ПР) или константы растворимости K_s :

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)}.$$

Следует учесть объемные соотношения смешиваемых растворов, так как при смешении растворов концентрация ионов меняется. При смешении исходных растворов концентрация ионов кальция уменьшается в 3 раза, а концентрация оксалат-ионов – в 1,5 раза. Тогда выражение для P_c принимает вид

$$\sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)}/3 \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})/1,5.$$

Вычислим P_c , подставляя значение $K_s(\text{CaSO}_4)$ (ПР) = $2,5 \cdot 10^{-5}$ и концентрацию оксалат-ионов, численно равную концентрации оксалата натрия:

$$\sqrt{(2,5 \cdot 10^{-5})}/3 \cdot 0,1/1,5 = 1,1 \cdot 10^{-4}.$$

Сравним полученное значение P_c с табличным значением $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$:

$$1,1 \cdot 10^{-4} > 2,3 \cdot 10^{-9},$$

т. е. соблюдается условие $P_c > K_s$, а это означает, что осадок должен образоваться.

Ответ: осадок образуется.

Типовое задание. На титрование 15 мл раствора гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ израсходовали 18,54 мл раствора азотной кислоты с концентрацией 0,1158 моль/л. Чему равны молярная концентрация эквивалента и титр раствора щелочи? Напишите уравнение реакции.



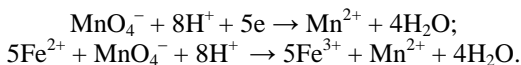
По закону эквивалентов $C_{\text{экр}} \cdot V_1 = C_{\text{экр}^2} \cdot V_2$;

$$C_{\text{экр}}(1/2\text{Ba}(\text{OH})_2) = 18,54 \cdot 0,1158/15 = 0,1431 \text{ моль/л.}$$

Найдем титр. $T(\text{Ba}(\text{OH})_2) = M_{\text{экр}} C_{\text{экр}}/1000 = 0,1431 \cdot 85,5/1000 = 0,01223 \text{ г/мл.}$

Типовое задание. В 20,00 мл раствора FeCl_3 железо восстановили до Fe^{+2} и оттитровали 19,20 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,1045 моль/л. Какая масса железа содержалась в 200,00 мл этого раствора?

Решение. Основным титрантом служит раствор KMnO_4 ; в паре с ним обычно используются растворы железа(II) или щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;



Здесь происходит окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} . Молярная масса эквивалента железа(II) равна 55,85 г/моль. Расчет в данном методе анализа основан на законе эквивалентов: массы реагирующих веществ прямо пропорциональны молярным массам их эквивалентов:

$$C_{\text{экви}} \cdot V_1 = C_{\text{экви}2} \cdot V_2; \quad C_{\text{экви}} = C(1/z(x)).$$

Найдем молярную концентрацию эквивалента соли железа:

$$19,20 \cdot 0,1045 = 20 \cdot C; \quad C_{\text{экви}} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Зная молярную концентрацию эквивалента соли железа, можно рассчитать массу железа в выданном растворе

$$m(\text{Fe}) = M_{\text{экви}} \cdot C_{\text{экви}} \cdot V \text{ л} = 0,1 \cdot 55,85 \cdot 0,2 = 1,12 \text{ г.}$$

Ответ: $m(\text{Fe}) = 1,12 \text{ г.}$

Задания для самостоятельной работы

1. Растворимость Ag_2CrO_4 равна $2,2 \cdot 10^{-2}$ г/л. Вычислите произведение (константу) растворимости Ag_2CrO_4 .

2. Произведение (константа) растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ равно $6,3 \cdot 10^{-38}$. Найдите растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в моль/л и мг/л.

3. Массовая концентрация молибдена в насыщенном растворе молибдата бария BaMoO_4 равна 19,2 мг/л. Вычислите константу (произведение) растворимости этой соли.

4. Иод массой 1 г находится в насыщенном растворе NaIO_4 объемом 144 мл. Вычислите константу (произведение) растворимости этой соли.

5. Смешали два раствора: хлорид кальция и карбонат натрия, концентрация каждого раствора была равна 0,001 моль/л. Объемы смешиваемых растворов были равны между собой. Образуется ли осадок? ($\text{IP} = K_{\text{s}}(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9}$.)

6. Предельно допустимая концентрация ионов свинца в промышленных сточных водах равна 0,1 мг/л. Установите, обеспечивается ли необходимая степень очистки сточных вод от свинца осаждением в виде сульфата. ($\text{IP} = K_{\text{s}}(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$.)

7. Какой концентрации сульфат-иона следует достичь, чтобы из раствора нитрата стронция с концентрацией 0,2 моль/л выпал осадок? ($\text{IP} = K_{\text{s}}(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$.)

8. Смешали равные объемы двух растворов: нитрат кадмия и сульфид натрия. Концентрации обоих растворов равнялись по 0,001 моль/л. Образуется ли осадок? ($PP = K_{s(CdS)} = 1,6 \cdot 10^{-28}$.)

9. Смешали равные объемы 0,1М раствора сульфида калия и 0,2М раствора нитрата цинка. Выпадает ли осадок? ($PP = K_{s(ZnS)} = 1,6 \cdot 10^{-24}$.)

10. Вычислите массу карбоната натрия, содержащегося в 250 мл раствора, если известно, что на титрование 10 мл раствора было затрачено раствора хлороводородной кислоты с(HCl) 0,110 моль/л объемом 12,5 мл. Титрование проводилось в присутствии метилового оранжевого.

11. Какой объем раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1210 моль/л пойдет на титрование 15 мл 0,09875 моль/л раствора щелочи КОН? Вычислите титр раствора кислоты и напишите уравнение реакции.

12. Какой объем раствора щелочи NaOH с молярной концентрацией эквивалента 0,1115 моль/л пойдет на титрование 0,5015 г гидрофталата калия $KHC_8H_4O_4$? Напишите уравнение реакции.

13. На титрование навески бензойной кислоты C_6H_5COOH , растворенной в произвольном объеме, израсходовано 24,18 мл 0,1200н. раствора щелочи КОН. Чему равна масса навески бензойной кислоты? Напишите уравнение реакции.

14. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора щелочи NaOH, если на титрование 10 мл раствора $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л израсходовали 12,15 мл раствора щелочи. Напишите уравнение реакции.

15. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора H_2SO_4 , если на титрование 0,4895 г буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ израсходовали 25,48 мл раствора серной кислоты. Напишите уравнение реакции.

16. На титрование 20 мл раствора Na_2CO_3 с молярной концентрацией 0,11 моль/л израсходовали 19,54 мл раствора соляной кислоты. Чему равны молярная концентрация эквивалента и титр раствора кислоты? Напишите уравнение реакции.

17. На титрование 20 мл раствора щелочи КОН с молярной концентрацией 0,1 моль/л израсходовали 17,20 мл раствора азотной кислоты. Чему равны молярная концентрация эквивалента и титр раствора кислоты? Напишите уравнение реакции.

18. Какой объем раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1915 моль/л пойдет на титрование навески 0,2150 г

сода Na_2CO_3 , растворенной в произвольном объеме? Напишите уравнение реакции.

19. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора азотной кислоты, если на титрование 20 мл раствора кислоты израсходовали 21,40 мл 0,13 н. раствора соды Na_2CO_3 . Напишите уравнение реакции.

3. ТЕСТЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ВХОДНОГО КОНТРОЛЯ

1. *Порядковый номер азота:*

- а) 7;
- б) 5;
- в) 4;
- г) 3.

2. *Химическим символом S обозначается элемент:*

- а) сера;
- б) кислород;
- в) фтор;
- г) углерод.

3. *Из перечисленных элементов неметаллом является:*

- а) железо;
- б) медь;
- в) алюминий;
- г) кислород.

4. *Простым веществом является:*

- а) С;
- б) CO_2 ;
- в) H_2O ;
- г) NaCl .

5. *Сложным веществом является:*

- а) С;
- б) O_2 ;
- в) H_2 ;
- г) NaCl .

6. *Что из перечисленного не относится к газам:*

- а) песок;
- б) кислород;
- в) озон;
- г) азот?

7. В каком ряду указаны формулы кислот:
- а) Li_2O , SiO_2 , CO_2 ;
 - б) NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
 - в) CaHPO_3 , NaCl , KNO_3 ;
 - г) HCl , HNO_3 , H_2SO_4 .
8. Молярная масса азотной кислоты HNO_3 равна (г/моль):
- а) 63;
 - б) 18;
 - в) 126;
 - г) 36.
9. Что из перечисленного **не** является химическим процессом:
- а) фотосинтез;
 - б) гидролиз;
 - в) электролиз;
 - г) таяние льда?
10. Формулы только оксидов указаны в ряду:
- а) SO_3 , BaO , CuO ;
 - б) Na_2SO_4 , CaCO_3 , CrCl_3 ;
 - в) HCl , NaOH , O_2 ;
 - г) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaOH , $\text{Zn}(\text{OH})_2$.
11. Что из перечисленного **не** является солью:
- а) NaCl ;
 - б) KBr ;
 - в) CaCO_3 ;
 - г) H_2SO_4 ?
12. Соли серной кислоты называются:
- а) сульфаты;
 - б) карбонаты;
 - в) нитраты;
 - г) силикаты.
13. Химическая формула азотной кислоты:
- а) HCl ;
 - б) HNO_3 ;
 - в) H_2SO_4 ;
 - г) HF .
14. Химическая формула гидроксида натрия:
- а) HCl ;
 - б) NaOH ;
 - в) K_2SO_4 ;
 - г) HF .

15. *Химическая формула гидрофосфата магния:*
- а) MgO ;
 - б) $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$;
 - в) MgHPO_4 ;
 - г) $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
16. *Химическое соединение $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ называется:*
- а) нитрат бария;
 - б) нитрит бария;
 - в) оксид бария;
 - г) гидроксид бария.
17. *Соли угольной кислоты называются:*
- а) сульфаты;
 - б) карбонаты;
 - в) нитраты;
 - г) силикаты.
18. *Число электронов в атоме серебра-108 составляет:*
- а) 47;
 - б) 94;
 - в) 50;
 - г) 216.
19. *Масса 44,8 л O_2 равна (г):*
- а) 64;
 - б) 32;
 - в) 16;
 - г) 48.
20. *Массовая доля кальция в соединении CaCO_3 равна (%):*
- а) 40;
 - б) 12;
 - в) 48;
 - г) 60.
21. *Относительная плотность газа по водороду равна 16. Определите относительную молекулярную массу газа:*
- а) 2;
 - б) 4;
 - в) 32;
 - г) 20.
22. *С каким веществом взаимодействует раствор гидроксида калия:*
- а) $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

б) CH_3COOK ;

в) ZnSO_4 ;

г) $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

23. Какой из указанных оксидов реагирует с водой:

а) NO ;

б) CaO ;

в) SiO_2 ;

г) CO ?

24. Какое из веществ нерастворимо в воде:

а) Na_2CO_3 ;

б) NaCl ;

в) BaSO_4 ;

г) CuSO_4 ?

25. Количество молей, которое содержится в 17 г H_2S , равно ($n=m/M$):

а) 0,5;

б) 1,0;

в) 0,25;

г) 0,1.

26. Какой газ окрасит влажную лакмусовую бумажку в синий цвет:

а) NO_2 ;

б) NH_3 ;

в) NO ;

г) CO ?

27. Как называется вода, входящая в состав кристаллогидратов:

а) дистиллированная;

б) гидроксидная;

в) кристаллизационная;

г) адсорбционная?

28. Закон эквивалентов:

а) масса веществ до реакции равна массе веществ после реакции;

б) вещества реагируют и образуются в количествах, пропорциональных их эквивалентам;

в) при повышении температуры на 10°C скорость реакции увеличивается в 2–4 раза;

г) в равных объемах при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

29. Молярная масса эквивалента вещества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равна (г/моль):

а) 74;

- б) 37;
в) 148;
г) 30.
30. Молярная масса эквивалента вещества HNO_3 равна (г/моль):
а) 63;
б) 126;
в) 21;
г) 30.
31. Сколько электронов находится на p -подуровне:
а) 2;
б) 6;
в) 10;
г) 14?
32. Электронная формула стационарного состояния атома кислорода:
а) $1s^2 2s^2 2p^4$;
б) $1s^2 2s^2 2p^6$;
в) $1s^2 2s^2$;
г) $1s^2 2s^2 2p^3$.
33. Какой из указанных элементов имеет наибольшую электроотрицательность:
а) O;
б) N;
в) Cl;
г) S?
34. Электроотрицательность – это способность элемента смещать электронную плотность других атомов. Как изменяется этот показатель в ряду Al, Si, P, S, Cl:
а) увеличивается;
б) уменьшается;
в) сначала уменьшается, потом увеличивается;
г) не изменяется?
35. В какой группе периодической системы находятся галогены (F, Cl, Br, I, At):
а) V;
б) VII;
в) VI;
г) IV?
36. В какой группе периодической системы находятся халькогены (O, S, Se, Te, Po):

- а) V;
- б) VII;
- в) VI;
- г) IV?

37. Ионной связью образована частица:

- а) O₂;
- б) N₂;
- в) NaCl;
- г) C.

38. Ковалентной полярной связью образована молекула:

- а) O₂;
- б) HCl;
- в) N₂;
- г) H₂.

39. Ковалентной неполярной связью образована молекула:

- а) H₂;
- б) H₂O;
- в) HCl;
- г) NH₃.

40. Уравнение первичной диссоциации комплексного соединения

$K[Ag(CN)_2]$:

- а) $K[Ag(CN)_2] \rightarrow K^+ + [Ag(CN)_2]^-$;
- б) $K[Ag(CN)_2] \rightarrow K^+ + Ag^+ + 2CN^-$;
- в) $K[Ag(CN)_2] \rightarrow K^+ + Ag^+ + (CN)_2$;
- г) $K[Ag(CN)_2] \rightarrow Ag^+ + [K(CN)_2]^-$.

41. Комплексообразователем в комплексном соединении

$K[Ag(CN)_2]$ является:

- а) K⁺;
- б) Ag⁺;
- в) CN⁻;
- г) $[Ag^+(CN)_2]^-$.

42. В комплексном ионе $[Zn(OH)_4]^{2-}$ степень окисления комплексообразователя равна:

- а) +2;
- б) -1;
- в) 0;
- г) -2.

43. Лигандом в комплексном соединении $K[Ag(CN)_2]$ является:

- а) K⁺;

- б) Ag^+ ;
- в) CN^- ;
- г) $[\text{Ag}^+(\text{CN})_2]^-$.

44. В комплексном ионе $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$ координационное число комплексообразователя равно:

- а) 4;
- б) 1;
- в) 0;
- г) 2.

45. В каком из комплексов заряд комплексообразователя равен +3:

- а) $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$;
- б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$;
- в) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$;
- г) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^-$?

46. В каком из комплексов координационное число равно 6:

- а) $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$;
- б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$;
- в) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$;
- г) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$?

47. Экзотермические реакции идут с выделением теплоты. Укажите экзотермический процесс:

- а) $2(\text{H}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{H}_2\text{O}), \quad \Delta\text{H} < 0$;
- б) $(\text{N}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{NO}), \quad \Delta\text{H} > 0$;
- в) $(\text{Cl}_2) + (\text{CO}) \leftrightarrow (\text{COCl}_2), \quad \Delta\text{H} > 0$;
- г) $(\text{H}_2) + (\text{Cl}_2) \leftrightarrow 2(\text{HCl}), \quad \Delta\text{H} > 0$.

48. Эндотермические реакции идут с поглощением теплоты.

Укажите эндотермический процесс:

- а) $(\text{N}_2) + 3(\text{H}_2) \leftrightarrow 2(\text{NH}_3), \quad \Delta\text{H} < 0$;
- б) $2(\text{CO}) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{CO}_2), \quad \Delta\text{H} < 0$;
- в) $2(\text{SO}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{SO}_3), \quad \Delta\text{H} < 0$;
- г) $(\text{N}_2) + (\text{O}_2) \leftrightarrow 2(\text{NO}), \quad \Delta\text{H} > 0$.

49. В гомогенных реакциях реагирующие вещества находятся в одинаковых фазовых состояниях. Укажите гомогенный процесс:

- а) $\text{PbO}_2(\text{к}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{PbO}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$;
- б) $\text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{т})$;
- в) $2\text{N}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к})$;
- г) $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г})$.

50. В гетерогенных реакциях реагирующие вещества находятся в разных фазовых состояниях. Укажите гетерогенный процесс:

- а) $\text{PbO}_2(\text{к}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{PbO}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$;
- б) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$;
- в) $2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г})$;
- г) $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г})$.

51. *Правило Вант-Гоффа:*

- а) масса веществ до реакции равна массе веществ после реакции;
- б) вещества реагируют и образуются в количествах, пропорциональных их эквивалентам;
- в) при повышении температуры на 10°C скорость реакции увеличивается в 2–4 раза;
- г) в равных объемах при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

52. *Как изменится скорость реакции $2(\text{H}_2) + (\text{O}_2) \rightarrow 2(\text{H}_2\text{O})$, если давление в системе увеличить в 3 раза:*

- а) увеличится в 3 раза;
- б) увеличится в 9 раз;
- в) увеличится в 27 раз;
- г) увеличится в 2 раза?

53. *Для некоторой реакции $\gamma = 3$. На сколько градусов надо повысить температуру, чтобы увеличить скорость реакции в 81 раз:*

- а) 40°C ;
- б) 10°C ;
- в) 20°C ;
- г) 30°C ?

54. *Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные вещества (в виде осадка или газа), называются **необратимыми**. Укажите необратимый процесс.*

- а) $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HCl}$;
- б) $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$;
- в) $\text{CH}_4 + \text{I}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$;
- г) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$.

55. *Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия. Укажите обратимый процесс.*

- а) $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{PCl}_5$;
- б) $\text{SiO}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- в) $\text{Be} + \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn} + \text{BeSO}_4$;
- г) $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$.

56. Определите смещение равновесия в реакции $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$, $\Delta H < 0$ при увеличении концентрации H_2 .

- а) сместится влево;
- б) сместится вправо;
- в) не изменится;
- г) нет правильного ответа.

57. Как можно охарактеризовать растворимость вещества?

- а) растворимость определяется массой или объемом вещества, способного растворяться в определенном объеме или массе растворителя, образуя насыщенный раствор;
- б) растворимость – это способность вещества подчиняться закону постоянства состава;
- в) растворимость – это однородность состава;
- г) растворимость – это способность проявлять гетерогенные свойства.

58. Укажите газ, обладающий наименьшей растворимостью в воде:

- а) аммиак;
- б) азот;
- в) фтороводород;
- г) хлороводород.

59. Массовая доля вещества (ω) рассчитывается по формуле:

- а) $\omega(x) = m(x) / m(p\text{-ра})$;
- б) $\varphi(x) = V(x) / V(p\text{-ра})$;
- в) $C(x) = n(x) / V(p\text{-ра})$;
- г) $b(x) = n(x) / m(p\text{-ля})$.

60. Молярная концентрация вещества (C) рассчитывается по формуле:

- а) $\omega(x) = m(x) / m(p\text{-ра})$;
- б) $\varphi(x) = V(x) / V(p\text{-ра})$;
- в) $C(x) = n(x) / V(p\text{-ра})$;
- г) $b(x) = n(x) / m(p\text{-ля})$.

61. Молярная концентрация вещества (b) рассчитывается по формуле:

- а) $\omega(x) = m(x) / m(p\text{-ра})$;
- б) $\varphi(x) = V(x) / V(p\text{-ра})$;
- в) $C(x) = n(x) / V(p\text{-ра})$;
- г) $b(x) = n(x) / m(p\text{-ля})$.

62. Определите массовую долю (%) растворенного вещества в

растворе, образующемся при добавлении 800 мл воды к 200 г соли:

- а) 8;
- б) 16;
- в) 20;
- г) 30.

63. Неэлектролитом является:

- а) сера;
- б) хлорид натрия;
- в) серная кислота;
- г) гидроксид калия.

64. К электролитам относятся вещества:

- а) сера, углерод, бензол;
- б) хлорид натрия, серная кислота, гидроксид калия;
- в) резина, пластмассы, глюкоза;
- г) водород, азот, метан.

65. Какой из приведенных гидроксидов растворим в воде:

- а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$;
- б) $\text{Mg}(\text{OH})_2$;
- в) $\text{Ba}(\text{OH})_2$;
- г) $\text{Be}(\text{OH})_2$?

66. Какая соль нерастворима в воде:

- а) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;
- б) BaCl_2 ;
- в) BaSO_4 ;
- г) Na_2SO_4 ?

67. Укажите сильный электролит:

- а) H_2SiO_3 ;
- б) H_3PO_4 ;
- в) HCl ;
- г) CH_3COOH .

68. Какая из приведенных частиц не распадается на ионы:

- а) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;
- б) BaCl_2 ;
- в) BaCO_3 ;
- г) Na_2SO_4 ?

69. Водный раствор какой кислоты **не** является сильным электролитом:

- а) HCl ;
- б) HBr ;

- в) HI;
- г) HF?

70. Диссоциация азотной кислоты описывается ионным уравнением:

- а) $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$;
- б) $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{O}$;
- в) $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{HN} + 3\text{O}$;
- г) $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{HN} + 2\text{O}$.

71. Для обменной реакции $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{AgI}\downarrow + \text{KNO}_3$ сокращенное ионное уравнение имеет вид:

- а) $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI}\downarrow$;
- б) $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{AgI}\downarrow + \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$;
- в) $\text{AgNO}_3 + \text{K}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI}\downarrow + \text{KNO}_3$;
- г) $\text{NO}_3^- + \text{K}^+ \rightarrow \text{KNO}_3$.

72. Водородный показатель pH рассчитывается по формуле:

- а) $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$;
- б) $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$;
- в) $\text{pH} + \text{pOH} = 14$;
- г) $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$.

73. Окраска лакмуса в кислой среде:

- а) красная;
- б) желтая;
- в) бесцветная;
- г) синяя.

74. Окраска метилоранжа в кислой среде:

- а) розовая;
- б) желтая;
- в) бесцветная;
- г) синяя.

75. Окраска лакмуса в щелочной среде:

- а) красная;
- б) желтая;
- в) бесцветная;
- г) синяя.

76. Окраска фенолфталеина в щелочной среде:

- а) малиновая;
- б) желтая;
- в) бесцветная;
- г) синяя.

77. Какой из указанных оксидов реагирует с кислотами:
- а) NO;
 - б) CO;
 - в) N₂O₅;
 - г) Al₂O₃?
78. Все соли какого из рядов подвергаются гидролизу по аниону:
- а) Ca(NO₃)₂, NaBr, K₂SO₄;
 - б) KF, K₂SiO₃, CH₃COOK;
 - в) Rb₂CO₃, AgCl, CaCl₂;
 - г) Cs₂SO₄, CuSO₄, LiClO?
79. Все соли какого из рядов подвергаются гидролизу по катиону:
- а) Ca(NO₃)₂, NaBr, K₂SO₄;
 - б) KF, K₂SiO₃, CH₃COOK;
 - в) Rb₂CO₃, AgCl, CaCl₂;
 - г) AgNO₃, CuSO₄, NH₄Cl?
80. Какая соль подвергается необратимому гидролизу:
- а) Ca(NO₃)₂;
 - б) KF;
 - в) Al₂S₃;
 - г) AgNO₃?
81. При гидролизе какой соли в водном растворе pH < 7:
- а) BaF₂;
 - б) FeCl₃;
 - в) Na₂S;
 - г) CH₃COONH₄?
82. При гидролизе какой соли в водном растворе pH > 7:
- а) BaF₂;
 - б) FeCl₃;
 - в) Na₂SO₄;
 - г) CH₃COONH₄?
83. В растворе какой соли метилоранж приобретает розовую окраску:
- а) AgNO₃;
 - б) CH₃COOK;
 - в) K₂S;
 - г) Ca(NO₃)₂?
84. В растворе какой соли лакмус приобретает синюю окраску:
- а) AgNO₃;
 - б) Na₂CO₃;

в) K_2SO_4 ;

г) $Ca(NO_3)_2$?

85. Какова реакция водного раствора Na_2CO_3 :

а) слабокислая;

б) кислая;

в) нейтральная;

г) сильнощелочная?

86. Ионное уравнение гидролиза соли хлорида аммония соответствует записи:

а) $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_4OH + H^+$;

б) $NH_4Cl + H_2O \leftrightarrow NH_4OH + H^+$;

в) $NH_4^+ + OH^- \leftrightarrow NH_4OH$;

г) $NH_4Cl + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + Cl^-$.

87. К окислительно-восстановительным относится реакция:

а) $C + O_2 \rightarrow CO_2$;

б) $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$;

в) $CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$;

г) $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$.

88. Степень окисления марганца в $KMnO_4$ равна:

а) +2;

б) +4;

в) +7;

г) +6.

89. Степень окисления марганца равна +2 в соединении:

а) $KMnO_4$;

б) K_2MnO_4 ;

в) $MnCl_2$;

г) MnO_2 .

90. Какое вещество – продукт восстановления разбавленной серной кислоты – образуется в реакции $Fe + H_2SO_4$ (разб.):

а) H_2S ;

б) S ;

в) SO_2 ;

г) H_2 ?

91. Укажите ион, который может выполнять только окислительную функцию:

а) CrO_2^- ;

б) ClO_4^- ;

в) NO_2^- ;

г) H^- .

92. Укажите ион, который может выполнять только восстановительную функцию:

а) CrO_2^- ;

б) ClO_4^- ;

в) NO_2^- ;

г) H^- .

93. В каком случае происходит процесс окисления:

а) $2\text{O}^{2-} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2$;

б) $\text{Cl}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$;

в) $\text{N}^{+5} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{N}^{+2}$;

г) $\text{P}^{+5} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{P}$?

94. В каком случае происходит процесс восстановления:

а) $2\text{O}^{2-} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2$;

б) $\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^+$;

в) $\text{N}^{+5} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{N}^{+2}$;

г) $\text{P} - 5\text{e}^- \rightarrow \text{P}^{+5}$?

95. Чтобы осуществить переход $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaOHCl}$, необходимо в раствор добавить:

а) HCl ;

б) CaCl_2 ;

в) H_2O ;

г) NaOH ?

96. Чтобы осуществить переход $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, необходимо в раствор добавить:

а) HCl ;

б) CaCl_2 ;

в) H_2O ;

г) KOH ?

97. Укажите степень окисления водорода в соединениях CaH_2 , KH , NaAlH_4 :

а) -1 ;

б) 0 ;

в) $+1$;

г) $+2$.

98. К s-элементам относятся:

а) Na , Ca , K ;

б) Al , S , P ;

в) Fe , Zn , Cu ;

г) U, Ac, Am.

99. К р-элементам относятся:

а) Na, Ca, K;

б) Al, S, P;

в) Fe, Zn, Cu;

г) U, Ac, Am.

100. К f-элементам относятся:

а) Na, Ca, K;

б) Al, S, P;

в) Fe, Zn, Cu;

г) U, Ac, Am.

101. Какая реакция называется аналитической:

а) химическая реакция, сопровождающаяся определенным внешним эффектом (выпадением или растворением осадка, выделением газа, изменением окраски раствора);

б) реакция окисления;

в) реакция горения;

г) реакция гидролиза?

102. Какая реакция называется специфической:

а) аналитическая реакция, свойственная только данному иону, который можно открыть непосредственно в пробе исследуемой смеси, независимо от присутствия в ней других ионов;

б) аналитическая реакция с образованием осадка;

в) аналитическая реакция с выделением газа;

г) любая аналитическая реакция?

103. Какие реактивы называют групповыми реагентами:

а) реактивы, позволяющие в определенных условиях разделять ионы на аналитические группы; в основе использования групповых реагентов лежит избирательность их действия;

б) вещества, хорошо растворимые в воде;

в) окрашенные реактивы;

г) индикаторная бумага.

104. Качественная реакция на ион аммония:

а) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (запах аммиака);

б) образование осадка;

в) реакция нейтрализации;

г) окислительно-восстановительная реакция.

105. Основная расчетная формула титриметрического анализа:

а) расчет основан на законе эквивалентов: $C_{\text{ЭКВ1}} \cdot V_1 = C_{\text{ЭКВ2}} \cdot V_2$;

- б) $C(x) = n(x)/V(p-pa)$;
- в) $n = m/M$;
- г) $C(1/z(x)) = n(1/z(x))/V(p-pa)$.

106. Метод нейтрализации применяется для определения кислот и оснований и основан на реакции:

- а) нейтрализации $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$;
- б) осаждения;
- в) комплексообразования;
- г) окисления–восстановления.

107. Комплексометрия объединяет группу методов, основанных на использовании реакций:

- а) нейтрализации $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$;
- б) осаждения;
- в) комплексообразования;
- г) окисления–восстановления.

108. Экзэргоническими реакциями называют:

- а) биохимические реакции, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса и могут совершаться самопроизвольно;
- б) биохимические реакции, сопровождающиеся увеличением энергии Гиббса, так как $\Delta G_p > 0$;
- в) реакции, в которых реагирующие вещества находятся в одинаковых фазовых состояниях;
- г) реакции, в которых реагирующие вещества находятся в разных фазовых состояниях.

109. Эндэргоническими реакциями называют:

- а) биохимические реакции, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса и могут совершаться самопроизвольно;
- б) биохимические реакции, сопровождающиеся увеличением энергии Гиббса, так как $\Delta G_p > 0$;
- в) реакции, в которых реагирующие вещества находятся в одинаковых фазовых состояниях;
- г) реакции, в которых реагирующие вещества находятся в разных фазовых состояниях.

110. Что такое катализ:

- а) реакция с участием катализатора. Катализатор – вещество, которое ускоряет химическую реакцию, но само не изменяется;
- б) энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные;

в) реакция, определяемая числом молекул, которые одновременно взаимодействуют между собой в элементарной стадии;

г) совокупность последовательных отдельных элементарных стадий, из которых складывается процесс?

111. Осмотическое давление ($\pi_{осм}$) рассчитывается по формуле:

а) $\pi_{осм} = cRT$;

б) $\Delta t_{зам} = K \cdot Cm$;

в) $\rho_1 / \rho_2 = M_1 / M_2 = D$;

г) $dQ_s/dt = Ds \cdot A \cdot dCs/dx$.

112. Что такое эндоосмос:

а) движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды. Условие: $c_{нар} < c_{вн}$, ($\pi_{нар} < \pi_{вн}$);

б) движение растворителя из осмотической ячейки в окружающую среду. Условие: $c_{нар} > c_{вн}$ ($\pi_{нар} > \pi_{вн}$);

в) выравнивание концентрации вещества путем перераспределения растворителя между контактирующими растворами;

г) диссоциация молекул вещества в водном растворе?

113. Что такое экзоосмос:

а) движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды. Условие: $c_{нар} < c_{вн}$, ($\pi_{нар} < \pi_{вн}$);

б) движение растворителя из осмотической ячейки в окружающую среду. Условие: $c_{нар} > c_{вн}$ ($\pi_{нар} > \pi_{вн}$);

в) выравнивание концентрации вещества путем перераспределения растворителя между контактирующими растворами;

г) диссоциация молекул вещества в водном растворе?

114. Буферные растворы – это:

а) растворы, рН которых относительно мало изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или основания или при разбавлении;

б) растворы, которые имеют одинаковую концентрацию;

в) растворы, которые имеют одинаковое давление;

г) растворы, которые имеют диссоциированные молекулы.

115. Ацидоз – это:

а) уменьшение кислотной буферной емкости физиологической системы по сравнению с нормой;

б) увеличение кислотной буферной емкости физиологической системы по сравнению с нормой;

в) движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды;

г) диссоциация молекул вещества в водном растворе.

116. *Алкалоз – это:*

а) уменьшение кислотной буферной емкости физиологической системы по сравнению с нормой;

б) увеличение кислотной буферной емкости физиологической системы по сравнению с нормой;

в) движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды;

г) диссоциация молекул вещества в водном растворе.

4. ТИПОВАЯ АУДИТОРНАЯ КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА

Типовой вариант № 1

1. *В каком ряду указаны формулы несолеобразующих оксидов:*

а) SO_3 , BaO , CuO ;

б) Li_2O , SiO_2 , CO_2 ;

в) MgO , SO_2 , NO_2 ;

г) CO , NO , N_2O .

2. *Укажите число веществ, с которыми реагирует FeO :*

H_2O , HCl , NaOH , O_2 :

а) 1;

б) 3;

в) 4;

г) 2.

3. *Химическая формула магний гидрофосфата:*

а) MgHPO_3 ;

б) $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$;

в) MgHPO_4 ;

г) $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

4. *Химическое соединение $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ называется:*

а) барий нитрат;

б) барий нитрит;

в) барий нитрид;

г) барий гидроксид.

5. *Электронная формула стационарного состояния атома кислорода:*

а) $1s^2 2s^2 2p^4$;

б) $1s^2 2s^2 2p^6$;

в) $1s^2 2s^2$;

г) $1s^2 2s^2 2p^3$.

6. Ионной связью образована частица:

- а) O_2 ;
- б) N_2 ;
- в) $NaCl$;
- г) C .

7. Лигандом в комплексном соединении $K[Ag(CN)_2]$ является:

- а) K^+ ;
- б) Ag^+ ;
- в) CN^- ;
- г) $[Ag^+(CN)_2]^-$.

8. Определить смещение равновесия в реакции $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$,

$\Delta H < 0$ при увеличении концентрации H_2 :

- а) сместится влево;
- б) сместится вправо;
- в) не изменится;
- г) нет правильного ответа.

9. Молярная концентрация вещества (C) рассчитывается по формуле:

- а) $\omega(x) = m(x) / m(p-pa)$;
- б) $\varphi(x) = V(x) / V(p-pa)$;
- в) $C(x) = n(x) / V(p-pa)$;
- г) $b(x) = n(x) / m(p-ля)$.

10. Водородный показатель pH рассчитывается по формуле:

- а) $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$;
- б) $pH = -\lg [H^+]$;
- в) $pH + pOH = 14$;
- г) $pOH = -\lg [OH^-]$.

11. В растворе какой соли лакмус приобретает синюю окраску:

- а) $AgNO_3$;
- б) Na_2CO_3 ;
- в) K_2SO_4 ;
- г) $Ca(NO_3)_2$?

12. Степень окисления марганца равна +2 в соединении:

- а) $KMnO_4$;
- б) K_2MnO_4 ;
- в) $MnCl_2$;
- г) MnO_2 .

13. Какая реакция называется аналитической:

а) химическая реакция, сопровождающаяся определенным внешним эффектом (выпадением или растворением осадка, выделением газа, изменением окраски раствора);

б) реакция окисления;

в) реакция горения;

г) реакция гидролиза?

14. *Что такое экзоосмос:*

а) движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды. Условие: $c_{\text{нар}} < c_{\text{вн}}$, ($\pi_{\text{нар}} < \pi_{\text{вн}}$);

б) движение растворителя из осмотической ячейки в окружающую среду. Условие: $c_{\text{нар}} > c_{\text{вн}}$ ($\pi_{\text{нар}} > \pi_{\text{вн}}$);

в) выравнивание концентрации вещества путем перераспределения растворителя между контактирующими растворами;

г) диссоциация молекул вещества в водном растворе?

15. *Алкалоз – это:*

а) уменьшение кислотной буферной емкости физиологической системы по сравнению с нормой;

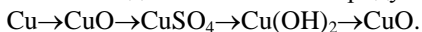
б) увеличение кислотной буферной емкости физиологической системы по сравнению с нормой;

в) движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды;

г) диссоциация молекул вещества в водном растворе.

Задания

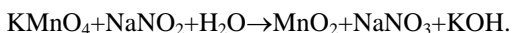
1. Составьте уравнения реакций, соответствующих схемам превращений. Дайте названия исходных и конечных продуктов.



2. Вычислите ΔG^0 системы $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$, если $\Delta G^0(\text{C}_2\text{H}_4) = 68,12$ кДж/моль; $\Delta G^0(\text{H}_2\text{Oж}) = -237,5$ кДж/моль; $\Delta G^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -174,77$ кДж/моль.

3. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соли хлорида магния, нитрита натрия, сульфида алюминия.

4. Методом электронного баланса подберите коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций. Укажите восстановитель и окислитель.



5. Для получения гидрозоля иодида серебра смешали 20 мл 0,005н. раствора нитрата серебра с 50 мл 0,1н. раствора иодида калия. Напишите схему строения мицеллы этого золя. Определите заряд гранулы и направление ее движения при электрофорезе.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743 с.
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: учеб. пособие / Е. В. Барковский. – Минск: Вышэйш. шк., 2004. – 351 с.
3. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: учеб. пособие / Е. В. Барковский [и др.]. – М.: Высш. шк., 1997. – 126 с.
4. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / З. Е. Гольбрайх. – М.: ООО «Издательство Астрель», 2004. – 383 с.
5. Князев, Д. А. Неорганическая химия: учебник для вузов / Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
6. Руководство к изучению курса «Общая и неорганическая химия»: пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И. Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
7. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Я. А. Угай. – 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
8. Химия: учебно-методический комплекс: учеб.-метод. пособие / О. В. Поддубная [и др.]. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с.
9. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия: учебник для вузов / Р. А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988.
10. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: учебник для вузов / Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
11. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Дополнительная

12. Алешин, В. А. Практикум по неорганической химии / В. А. Алешин [и др.] – М.: Издат. центр «Академия», 2004. – 384 с.
13. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: учеб. пособие / В. В. Свиридов [и др.]. – Минск: Вышэйш. шк., 2003. – 96 с.
14. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
15. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: учеб. пособие – Минск: Аверсев, 2004. – 397 с.
16. Зайцев, О. С. Исследовательский практикум по общей химии: учеб. пособие / О. С. Зайцев. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.
17. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для вузов / Ю. А. Ершов [и др.]. – 6-е изд., стер. – М.: Высш. шк., 2007. – 560 с.
18. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб.: Химиздат, 2001. – 784 с.
19. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: учебник для вузов / Б. Д. Степин, А. А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

Справочники

20. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – Л.: Химия, 1971. – 289 с.
21. Химические свойства неорганических веществ / под ред. Р. А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008. – 480 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Содержание учебной дисциплины	6
2. Теоретический минимум.	15
3. Тесты для проведения входного контроля	106
4. Типовая аудиторная контрольная работа	123
5. Литература.	126

Учебное издание

Поддубная Ольга Владимировна
Ковалёва Ирина Владимировна
Булак Татьяна Васильевна

ХИМИЯ

ОБЩАЯ ХИМИЯ.
ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Методические указания
по изучению дисциплины и выполнению контрольной работы

Редактор *О. Г. Толмачёва*
Технический редактор *Н. Л. Якубовская*

Подписано в печать 24.11.2014. Формат 60 × 84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Ризография. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 7,44. Уч.-изд. л. 6,82.
Тираж 200 экз. Заказ .

УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».
Свидетельство о ГРИИРПИ № 1/52 от 09.10.2013.
Ул. Мичурина, 13, 213407, г. Горки.

Отпечатано в УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».
Ул. Мичурина, 5, 213407, г. Горки.