



ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

для студентов специальностей

**6-05-0811-02 Производство продукции животного происхождения,
6-05-0811-02 Производство продукции животного происхождения ССО,
6-05-0831-01 Водные биоресурсы и аквакультура**

ЛЕКЦИЯ № 1. Законы стехиометрии.

План:

1. Основные химические понятия.
2. Законы стехиометрии.
3. Важнейшие классы и номенклатура неорганических веществ

1. Основные химические понятия.

Химия - часть естествознания, изучающая состав, строение и химические свойства веществ и их превращения, сопровождающиеся изменением состава.

Следует иметь в виду, что химия изучает низкоэнергетические превращения максимальная температура которых не превышает несколько тысяч градусов, давление - до 100 МПа. Эти превращения веществ называются химическими реакциями.

Под химическими свойствами веществ понимают совокупность химических реакций, в которые они могут вступать. Как и физические свойства (цвет, плотность, твердость, электропроводность, температуры плавления и кипения), они определяются строением и составом вещества.

Простое химическое вещество (простое вещество) - это вещество, которое состоит из атомов одного и того же химического элемента.

Атом - мельчайшая частица простого вещества, сохраняющая все его основные химические свойства. Атом состоит из определенного числа протонов и нейтронов, составляющих ядро, и электронов, число которых равно числу протонов, то есть атом электронейтрален. В условиях химических реакций атом не может быть превращен в другие атомы. Элемент - вид атомов, характеризующихся одинаковым числом протонов. Элементу присваивается атомный номер, равный числу протонов в его ядре, и ему дается название, первые буквы (латинского названия) которого являются символом элемента и, кроме того, обозначают один атом и один моль этого элемента. Например, элемент с атомным номером 18 называется Аргон (Argon - лат.) и обозначается Ar: этот знак (символ) данного элемента обозначает наличие одного атома или одного моля атомов (см. ниже). Атомный номер химического элемента равен его порядковому номеру в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева.

Сложным химическим веществом (химическим соединением) является вещество, состоящее из атомов нескольких элементов. Многие химические соединения состоят из молекул, но также много соединений, имеющих немолекулярную структуру.

Молекулой называется мельчайшая частица вещества, способная к самостоятельному существованию и обладающая всеми его химическими свойствами. Например, из молекул состоят хлороводород HCl (1 атом водорода соединен с 1 атомом хлора), аммиак NH₃ (1 атом азота соединен с 3 атомами водорода), вода H₂O (1 атом кислорода соединен с 2 атомами кислорода) и т.д.

В то же время во многих (обычно в кристаллических) химических соединениях нельзя выделить молекулы, так как они состоят из прочносвязанных между собою атомов или ионов, на которые невозможно разделить сложное вещество, не изменив существенно его свойства. В этом случае состав вещества выражается формульной единицей. Например, формульная единица K₂SO₄ обозначает кристаллическое вещество сульфат калия, в котором на каждые 2 атома калия приходится 1 атом серы и 4 атома кислорода.

При описании состава и строения вещества иногда используют понятие о структурной единице (СЕ) - это более общее понятие, обозначающее любые атомы или их группы (в том числе молекулы и формульные единицы), которые используются для описания состава вещества.

Таким образом, состав вещества выражается его химической формулой, которая определяет соотношение между количеством атомов элементов в соединении или количеством атомов в простом веществе. Химическая формула выражает состав молекулы, если вещество имеет молекулярное строение, или является только формульной единицей вещества, если молекулы данного вещества не существуют.



Представления об атомах как мельчайших неделимых частицах зародились в древней Греции. Основы современного атомно-молекулярного учения впервые сформулировал М.В. Ломоносов (1748), но его представления, изложенные в частном письме, были неизвестны большинству учёных. Поэтому основоположником Современного атомно-молекулярного учения считается английский ученый Дж. Дальтон, который сформулировал (1803-1807) его основные постулаты.

1. Каждый элемент состоит из очень мелких частиц - атомов.
 2. Все атомы одного элемента одинаковы.
 3. Атомы различных элементов имеют разные массы и обладают разными свойствами.
 4. Атомы одного элемента не превращаются в атомы других элементов в результате химических реакций.
 5. Химические соединения образуются в результате комбинации атомов двух или нескольких элементов.
 6. В данном соединении относительные количества атомов различных элементов всегда постоянны.
- Эти постулаты вначале были косвенно доказаны совокупностью стехиометрических законов.

2. Законы стехиометрии.

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

Закон сохранения массы и энергии: (Ломоносов, 1748)

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

$$137 + 71 = 208$$

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

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

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

Закон постоянства состава (Пруст, 1808) Любое сложное вещество молекулярного строения независимо от способа получения имеет постоянный качественный и количественный состав.

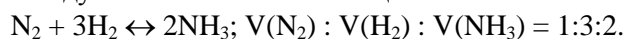
В природе существуют вещества с молекулярной и кристаллической структурой. Вещества с молекулярной структурой всегда имеют постоянный состав и называются дальтонидами (H_2O ; CO_2); вещества переменного состава – бертоллидами (например, монооксид титана может иметь состав от $\text{TiO}_{0,7}$ до $\text{TiO}_{1,3}$).

Закон кратных отношений (Дальтон, 1803) Атомы в молекуле, а также их массы относятся друг к другу как небольшие целые числа. Например, в этилене $\text{C} : \text{H} = 1 : 2$;

Если два элемента образуют между собой более одного соединения, то массы одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.

Закон простых объёмных отношений (Гей-Люссак, 1808)

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



Поведение идеальных газов описывают следующие законы:

1) при постоянной температуре изменение объёма газа обратно пропорционально изменению давления (**закон Бойля–Мариотта**);

2) при постоянном давлении изменение объёма газа прямо пропорционально изменению абсолютной температуры (**закон Шарля – Гей-Люссака**);

Закон Авогадро используется в расчетах для газообразных веществ. При пересчете объёма газа от нормальных условий к любым иным используется объединенный газовый закон Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0},$$



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

Если известна масса (m) или количество (n) газа и требуется вычислить его объём, или наоборот, используют уравнение Менделеева - Клапейрона:

$$PV = nRT,$$

где $n = m/M$ - отношение массы вещества к его молярной массе, R - универсальная газовая постоянная, равная $8,314$ Дж/(моль·К).

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

Следствие 1: Один моль любого газа в нормальных условиях занимает объём $= 22,4$ л/моль – V_m молярный объём.

Н.у. (нормальные условия): $P = 1$ атм $= 101$ кПа, $T = 0^\circ$ С; 273 К.

Следствие 2: Отношение плотностей двух газов прямо пропорционально отношению их молярных масс:

$$\rho_1 / \rho_2 = M_1 / M_2 = D;$$

$$D(H_2) = M(\text{газа}) / 2 ; \quad D(\text{возд.}) = M(\text{газа}) / 29$$

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

Установление стехиометрических законов позволило приписать атомам химических элементов строго определенную массу. Массы атомов чрезвычайно малы. Так, масса атома водорода составляет $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг, кислорода – $26,60 \cdot 10^{-27}$ кг, углерода – $19,93 \cdot 10^{-27}$ кг. Пользоваться такими числами при различных расчетах очень неудобно. Поэтому с 1961 года за единицу массы атомов принята $1/12$ массы изотопа углерода ^{12}C - атомная единица массы (а.е.м.). Раньше её называли углеродной единицей (у.е.), но сейчас это название использовать не рекомендуется. Масса а.е.м. составляет $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг или $1,66 \cdot 10^{-24}$ г.

Относительной атомной массой элемента (A_r) называют отношение абсолютной массы атома к $1/12$ части абсолютной массы атома изотопа углерода ^{12}C . Иначе говоря, A_r показывает, во сколько раз масса атома данного элемента тяжелее $1/12$ массы атома ^{12}C . Например, округлённое до целого числа значение A_r кислорода равно 16: это означает, что масса одного атома кислорода в 16 раз больше $1/12$ массы атома ^{12}C .

Относительные атомные массы элементов (A_r) приводятся в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева.

Относительной молекулярной массой (M_r) вещества называется масса его молекулы, выраженная в а.е.м. Она равна сумме атомных масс всех атомов, входящих в состав молекулы вещества и вычисляется по формуле вещества. Например, относительная молекулярная масса серной кислоты H_2SO_4 складывается из атомных масс двух атомов водорода ($1 \cdot 2 = 2$) атомной массы одного атома серы (32) и атомной массы четырех атомов кислорода ($4 \cdot 16 = 64$). Она равна 98.

Это означает, что масса молекулы серной кислоты в 98 раз больше $1/12$ массы атома ^{12}C .

Относительные атомные и молекулярные массы - величины относительные, а потому - безразмерные.

В химии широко используется особая величина - количество вещества. Количество вещества определяется числом структурных единиц (атомов, молекул, ионов или др.) этого вещества и выражается в молях.

Моль - это количество вещества, содержащее столько структурных или формульных единиц, сколько атомов содержится в 12 г ($0,012$ кг) изотопа. Экспериментально установлено, что в 12 г изотопа ^{12}C и, следовательно, в одном моле любого вещества, содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов. Это важная постоянная величина - постоянная Авогадро (N_A): её размерность - моль $^{-1}$.

При применении понятия «моль» надо чётко представлять себе, какие структурные единицы имеются в виду. Например, один моль атомарного водорода содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов H. один моль воды содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2O . один моль растворённого в воде хлорида натрия содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ ионов Na^+ и $6,02 \cdot 10^{23}$ ионов Cl^- . Количество вещества обозначается буквой n .

Молярная масса - это масса одного моля этого вещества. Молярная масса, выраженная в граммах, численно равна относительной молекулярной массе вещества, выраженной в атомных единицах массы. Так, молекула H_2O имеет относительную массу (M_r) 18 (а.е.м.). а 1 моль H_2O (т.е. $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул) имеет массу 18 г.



Введение в химию понятия эквивалент позволило сформулировать закон эквивалентов: вещества друг с другом взаимодействуют в строго пропорциональных соотношениях. При решении задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона: отношения масс веществ, вступивших в реакцию, прямо пропорционально отношению молярных масс их эквивалентов, $m_1/m_2 = M_{\text{экв}1}/M_{\text{экв}2}$. **Эквивалент** – условная или реальная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции соответствует одному катиону 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; $f_{\text{экв}}$ обычно меньше или равен 1; $f_{\text{экв}}(\text{O}^{2-}) = 1/2$.

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

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

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

3) молярная масса эквивалента основания равна

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

4) молярная масса эквивалента соли равна

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

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)



$$f_{\text{экв}(\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3)} = 1/1; M_{\text{экв}(\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3)} = M_{(\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3)} \cdot f_{\text{экв}} = 305 \cdot 1/1 = 305 \text{ г/моль};$$

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

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

количество вещества эквивалента KOH равно 1;

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

Типовые задания. Рассчитать факторы эквивалентности и молярные массы эквивалентов веществ

а) в соединениях :

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

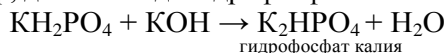
$$\text{Mn}(\text{OH})_4: M_{\text{экв}(1/4\text{Mn}(\text{OH})_4)} = 1/4 \cdot 123 = 30,7 \text{ г/моль};$$

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

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

б) по реакции:

Молярная масса эквивалента сложного вещества зависит от химической реакции, в которой принимает участие данное соединение. Например, для калий дигидрофосфата



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

количество вещества эквивалента KH_2PO_4 равно 1.

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

количество вещества эквивалента KOH равно 1.

3. Важнейшие классы и номенклатура неорганических веществ

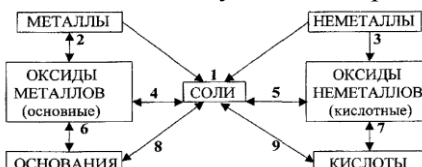
Основой химических веществ являются химические соединения. В настоящее время известно около 20 миллионов химических соединений, большинство из них являются органическими. Тем не менее, несколько миллионов химических соединений относится к неорганическим веществам. Несмотря на столь многочис-



ленный состав, большинство неорганических соединений укладывается в общую схему классификации, которая выглядит следующим образом.

- | | | |
|-------------------------------|---|-------------------------|
| 1. <i>Металлы и неметаллы</i> | } | <i>простые вещества</i> |
| 2. <i>Оксиды</i> | | |
| 3. <i>Основания</i> | | |
| 4. <i>Кислоты</i> | | |
| 5. <i>Соли</i> | | |

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.).

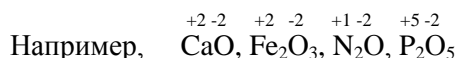
Простые вещества делятся на *металлы* (обладают металлическим блеском, пластичностью, тепло- и электропроводностью) и *неметаллы* (не обладают совокупностью свойств металлов).

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.

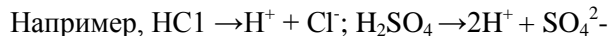
Оксиды - сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород в степени окисления -2.



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.



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, H₂CO₃, H₂S, H₂SiO₃, органические кислоты.

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

Например, NaOH → Na⁺ + OH⁻

1) по растворимости:

- нерастворимые: Cu(OH)₂; Mg(OH)₂;

- растворимые: NH₄OH, KOH, NaOH, Ba(OH)₂;

2) по степени диссоциации:

- сильные (щелочи): NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂;

- слабые: NH₄OH, Cu(OH)₂, Mg(OH)₂;

3) по числу гидроксильных групп:

- однокислотные: NaOH, NH₄OH;

- двухкислотные: Ca(OH)₂, Cu(OH)₂;

- трехкислотные: Fe(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: Na₂SO₄, KCl, Ca₃(PO₄)₂, NH₄Cl;

кислые - от средних солей отличаются наличием катиона водорода:

NaHSO₄, CaHPO₄, NH₄H₂PO₄;

основные - от средних солей отличаются наличием гидроксид-аниона: AlOHSO₄; MgOHCl, (CuOH)₂CO₃;

двойные - содержат катионы двух видов: KNaSO₄, NH₄Cr(SO₄)₂;

смешанные - содержат анионы двух видов: CaOCl₂, Mg₂(PO₄)F;

комплексные - содержат комплексный ион: Na[Al(OH)₄], [Cu(NH₃)₄]SO₄.

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. CO₂ - диоксид углерода; N₂O₅ - пентаоксид диазота.

По *рациональной номенклатуре* после слов «оксид ...» указывается степень окисления элемента, образующего оксид: C O₂ - оксид углерода (IV), N₂O₅ - оксид азота (V). Если степень окисления у элемента постоянна, она не указывается: CaO - оксид кальция.

Тривиальные названия: CO - угарный газ; CO₂ - углекислый газ; SiO₂ - кремнезем, кварц; Al₂O₃ - глинозем; CaO - жженая известь, негашеная известь; N₂O - веселящий газ;

Основания по *рациональной номенклатуре* называют так: «гидроксид ...», затем в скобках указывается степень окисления металла. При постоянной степени окисления она не указывается. Fe(OH)₂ - гидроксид железа (II); Fe(OH)₃ - гидроксид железа (III); NaOH - гидроксид натрия; NH₄OH - гидроксид аммония. *Тривиальные названия*: NH₄OH - нашатырный спирт; Ca(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: H₂SO₄ - серная; H₂SO₃ - сернистая; HNO₃ - азотная; HNO₂ - азотистая; (-н, -ов, -ев - высшие кислоты; -ист, -оват; -оватист - невысшие кислоты.). Бескислородные кислоты называются элементоводородными: H₂S - сероводородная; HCl - хлороводородная. *Тривиальные названия*: HF - плавиковая кислота; HCl - соляная кислота; HCN - синильная кислота; H₂SO₄ - купоросное масло; CH₃COOH - уксусная кислота.

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

Название кислот	Формулы кислот	Название кислотных остатков средних солей
-----------------	----------------	---



Фтороводородная (плавиковая)	HF	Фторид
Хлороводородная (соляная)	HCl	Хлорид
Бромоводородная	HBr	Бромид
Иодоводородная	HI	Иодид
Циановодородная	HCN	Цианид
Сероводородная	H ₂ S	Сульфид
Селеноводородная	H ₂ Se	Селенид
Угльная	H ₂ CO ₃	Карбонат
Кремниевая	H ₂ SiO ₃	Силикат
Ортофосфорная	H ₃ PO ₄	Ортофосфат
Азотная	HNO ₃	Нитрат
Азотистая	HNO ₂	Нитрит
Серная	H ₂ SO ₄	Сульфат
Сернистая	H ₂ SO ₃	Сульфит
Хромовая	H ₂ CrO ₄	Хромат
Дихромовая	H ₂ Cr ₂ 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; Na₂SO₃ – сульфит натрия; Na₂SO₄ – сульфат натрия; Fe(NO₃)₃ – нитрат железа (III).

В названиях кислых солей используется префикс гидро-:

NaHCO₃ - гидрокарбонат натрия.

В названиях основных солей - префикс гидроксо-:

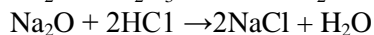
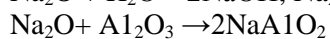
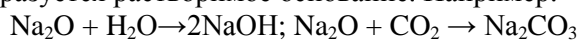
CuOHCl - гидроксохлорид меди (II).

Тривиальные названия: NaCl - поваренная соль; CuSO₄ • 5H₂O - медный купорос; CaCO₃ - мел, мрамор, известняк; HgS - киноварь; Na₂CO₃ - кальцинированная сода; NaHCO₃ - питьевая (пищевая, чайная) сода; KClO₃ - бертоллегова соль; KMnO₄ - марганцовка.

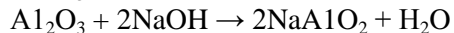
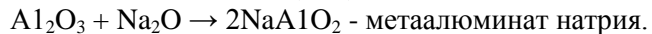
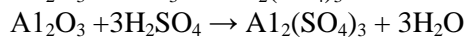
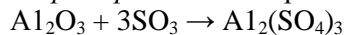
Химические свойства оксидов

Кислотные оксиды реагируют со щелочами; основными и амфотерными оксидами; с водой, если образующаяся кислота растворима. Например: SO₃ + H₂O → H₂SO₄ (кислотный остаток SO₄²⁻ будет присутствовать в продуктах кислотно-основных взаимодействий оксида серы (VI)). SO₃ + 2NaOH → Na₂SO₄ + H₂O; SO₃ + CaO → CaSO₄

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



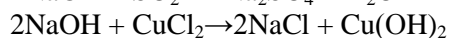
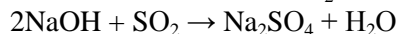
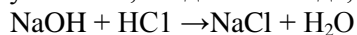
Амфотерные оксиды реагируют с кислотами, щелочами, кислотными и основными оксидами. Например:

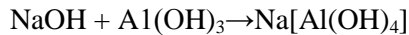
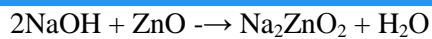


Al₂O₃ соответствует амфотерный гидроксид Al(OH)₃, который в виде кислоты можно записать как H₃AlO₃; из этой формулы нужно вычесть H₂O, останется HAlO₂. AlO₂ будет кислотным остатком в продуктах реакций оксида алюминия с основаниями и основными оксидами.

Химические свойства оснований

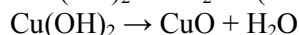
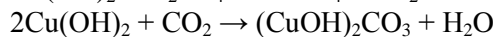
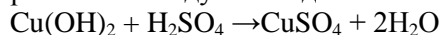
Растворимые основания реагируют с кислотами; кислотными оксидами; с некоторыми солями, если образуются газ, осадок или вода; с амфотерными оксидами и гидроксидами. Например:





раствор

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

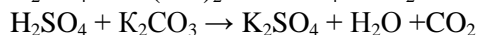
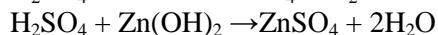
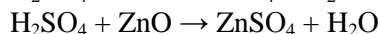
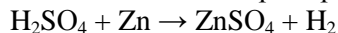


Амфотерные гидроксиды обладают свойствами нерастворимых оснований, но дополнительно могут вступать в реакции комплексообразования со щелочами:



Химические свойства кислот

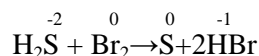
Кислоты взаимодействуют с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода; с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами; с солями, если при этом образуется осадок, газ или малодиссоциирующее вещество. Например:



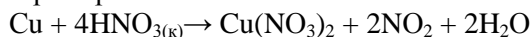
Кремниевая кислота может реагировать только со щелочами, так как нерастворима.

Сернистая, угольная и кремниевая кислоты разлагаются на воду и соответствующий кислотный оксид согласно уравнению реакции $\text{H}_2\text{ЭО}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ЭО}_2$.

Бескислородные кислоты обладают восстановительными свойствами:



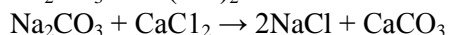
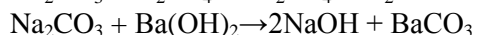
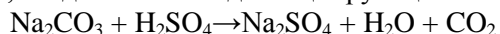
Концентрированные серная и азотная кислоты являются сильными окислителями. Азотная кислота может взаимодействовать с металлами, стоящими в ряду напряжений как до, так и после водорода; при этом образуются соль, вода и продукт восстановления азота (+5) (NH_3 , N_2 , N_2O , NO , NO_2), который зависит от активности металла и концентрации кислоты. При взаимодействии концентрированной азотной кислоты с металлами водород не выделяет. Например:



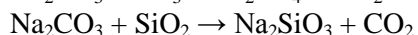
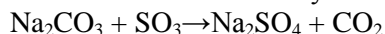
Концентрированная серная кислота при взаимодействии с металлами образует соль, воду и продукт восстановления серы (+6) (H_2S , S , SO_2): $\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HgSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Химические свойства солей

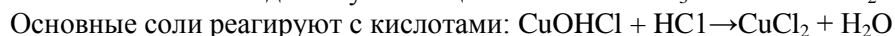
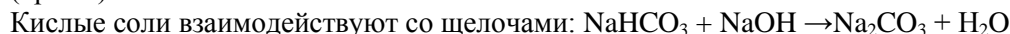
Соли вступают в реакции обмена с кислотами, щелочами, другими солями, если при этом образуются газ, осадок или малодиссоциирующее вещество:



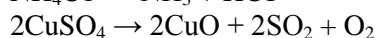
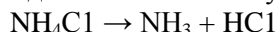
Соли слабых кислородсодержащих кислот могут взаимодействовать с оксидами, соответствующими более сильным или менее летучим кислотам:



(крист.)



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): $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$



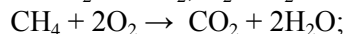
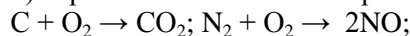


Соли вступают в реакции замещения с металлами, если металл в составе соли менее активен, чем простое вещество: $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$

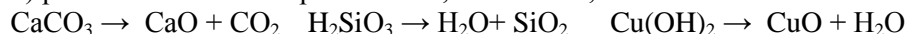
Получение оксидов, оснований, кислот, солей

Оксиды получают:

1) горением и окислением простых и сложных веществ:

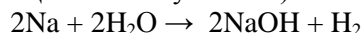


2) разложением некоторых кислот, оснований, солей:



3) из других оксидов восстановлением, окислением или разложением: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}; 2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2; 2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

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



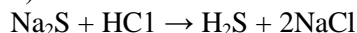
2) электролизом растворов солей: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$

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

Бескислородные кислоты получают:

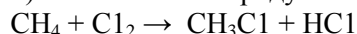
1) прямым синтезом: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$

2) вытеснением из солей более сильными кислотами:



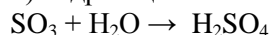
или менее летучими кислотами $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$

3) как побочный продукт галогенирования алканов:

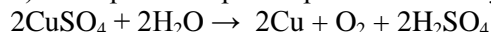


Кислородсодержащие кислоты получают:

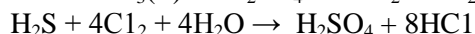
1) гидратацией соответствующих оксидов (ангидридов):



2) электролизом растворов соответствующих солей:



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



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

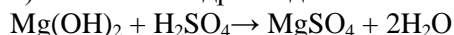
Существует огромное количество способов **получения солей**.

Наиболее типичные из них - взаимодействие:

1) кислоты с металлом: $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2$

2) кислоты с оксидом металла: $\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

3) кислоты с гидроксидом металла:



4) кислоты с солью: $\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

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

6) щелочи с неметаллом: $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$

7) щелочи с кислотным оксидом: $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

8) щелочи с солью: $2\text{NaOH} + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$

9) соли с металлом: $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$

10) соли с солью: $\text{CuSO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{CuCl}_2$



11) кислотного оксида с основным оксидом: $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$

12) кислотного оксида с солью: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CO}_2$

13) металла с неметаллом: $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$

Кислые соли получают:

1) неполной нейтрализацией кислот: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

2) неполной нейтрализацией кислотных оксидов: $\text{CO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHCO}_3$

3) взаимодействием средних солей с кислотами (с кислотными оксидами в растворах): $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NaHSO}_4$

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{NaHCO}_3$;

$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$

4) гидролизом солей: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$

Основные соли получают:

1) неполной нейтрализацией оснований:

$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CuOHCl} + \text{H}_2\text{O}$

2) взаимодействием оснований с кислотными оксидами:

$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$



ЛЕКЦИЯ № 2. Строение атомов

План:

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

1. Основные понятия

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

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

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

Т а б л и ц а 1. Свойства элементарных частиц

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

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

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 $N = A - Z$. Сумма масс протонов и нейтронов атомного ядра всегда несколько больше, чем масса ядра. Например, масса ядра изотопа ^4_2He , содержащего два протона и два нейтрона, составляет 4,001506 а.е.м., а сумма масс этих четырех нуклонов равна 4,031882. Разница (дефект массы) составляет 0,030376 а.е.м. Дефект массы определяет устойчивость атомных ядер и энергию связи нуклонов в ядре. Он соответствует энергии, которая выделяется при образовании ядра из протонов и нейтронов и может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна: $E = mc^2$.

В настоящее время для всех элементов известны изотопы: всего около 300 устойчивых и более 1400 неустойчивых (радиоактивных). Определяют их по массам (масс-спектрометрия), а радиоактивные – по спектрам излучения. Исследования, проведенные в конце XIX века и начале XX, показали неприменимость законов классической физики для описания поведения микрообъектов. На основе этих исследований была создана новая наука – квантовая (волновая) механика, в основе которой лежат представления о квантовании энергии и двойственной (корпускулярно-волновой) природе микрочастиц.



Химические свойства атомов определяются их электронными оболочками, поэтому химикам необходимо знать строение этих оболочек; это, в свою очередь, означает необходимость описания состояния электронов в атоме. В основе квантовой теории электронного строения атома лежат рассматриваемые ниже экспериментальные данные. Атомный спектр является важнейшей характеристикой атома и отражает его внутреннее строение. Планетарная модель Резерфорда противоречила факту устойчивого существования атомов. В результате ускоренного движения электрона расходуется энергия его электростатического взаимодействия с ядром и, согласно расчетам, через 10^{-8} с электрон должен упасть на ядро. Согласно модели Резерфорда, энергия атома должна уменьшаться непрерывно за счет излучения, образующего сплошной спектр. Однако экспериментально установлено, что все атомные спектры имеют линейчатый (дискретный) характер. Атомные спектры многих элементов имеют очень сложную структуру. Например, спектр атома железа насчитывает свыше 5 тысяч линий. Наиболее простой спектр у атома водорода. В видимой области спектра атома водорода имеется только 4 линии. Из этого следует, что атом может находиться в нескольких (многих) энергетических состояниях, но они не непрерывны, а прерывисты, то есть квантованы. Переход из одного состояния в другое происходит скачком. При этом излучается или поглощается электромагнитное излучение определенной частоты и длины волны. Из электрохимических исследований, проведенных в первой половине 19-го столетия, стало очевидно, что атомы могут нести положительный или отрицательный заряд, поскольку они выделяются на катоде или аноде при электролизе. В 1870 году Стони пытался определить величину единичного заряда, связанного с одним одновалентным атомом и названного им электроном. Заряд и масса электрона были определены позже Р. Малликоном (1909 г.): заряд $q_e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл; а масса покоя электрона $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг.

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

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

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

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

При решении уравнения Шредингера находят энергию электрона и его волновую функцию ψ . Точное решение уравнения получается для атома водорода или водородоподобных ионов, а для многоэлектронных систем используются различные приближения. Квадрат волновой функции ψ^2 определяет вероятность обнаружения электрона на том или ином расстоянии от ядра атома (рис. 1).



Рис. 1. Электрон в атоме

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

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

2. Квантовые числа

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

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

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

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

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

Электроны с одинаковым значением l образуют в атоме энергетический подуровень (рис. 2).

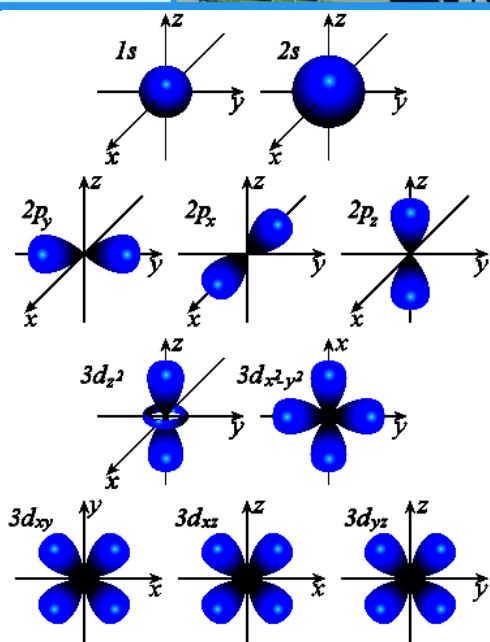


Рис. 2. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах

Каждому значению l соответствует орбиталь определенной формы. Решение уравнения Шредингера показало, что s -орбиталь ($l = 0$) имеет форму шара, p -орбиталь ($l = 1$) – форму гантели и т. д.. Для электронов первого энергетического уровня ($n = 1$) возможна только одна форма орбитали (s), для второго ($n = 2$) – две (s и p) и т. д. Таким образом, энергетические уровни состоят из одного или нескольких энергетических подуровней. Для $n = 1$ возможен только один подуровень с $l = 0$, для $n = 2$ – два с $l = 0$ и $l = 1$ и т. д. (табл.3.).

Т а б л и ц а 3. Обозначение орбитального квантового числа и подуровней

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

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

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

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



было подтверждено экспериментально. Электроны с разными спинами обозначаются стрелками, направленными вверх и вниз.

3. Правила заполнения атомных орбиталей и подуровней

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

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

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

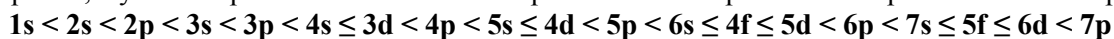
1) энергия электрона в основном определяется значениями главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел, поэтому сначала электронами заполняются те подуровни, для которых сумма $(n + l)$ меньше.

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

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

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

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



Примечание. Знак \leq означает, что энергии АО близки, так что здесь возможно нарушение правил Клечковского. Пользуясь этим рядом, можно определить электронное строение любого атома (рис.3.). Для этого нужно последовательно добавлять и размещать на подуровнях и атомных орбиталях электроны. При этом необходимо учитывать принцип Паули и два правила Гунда.

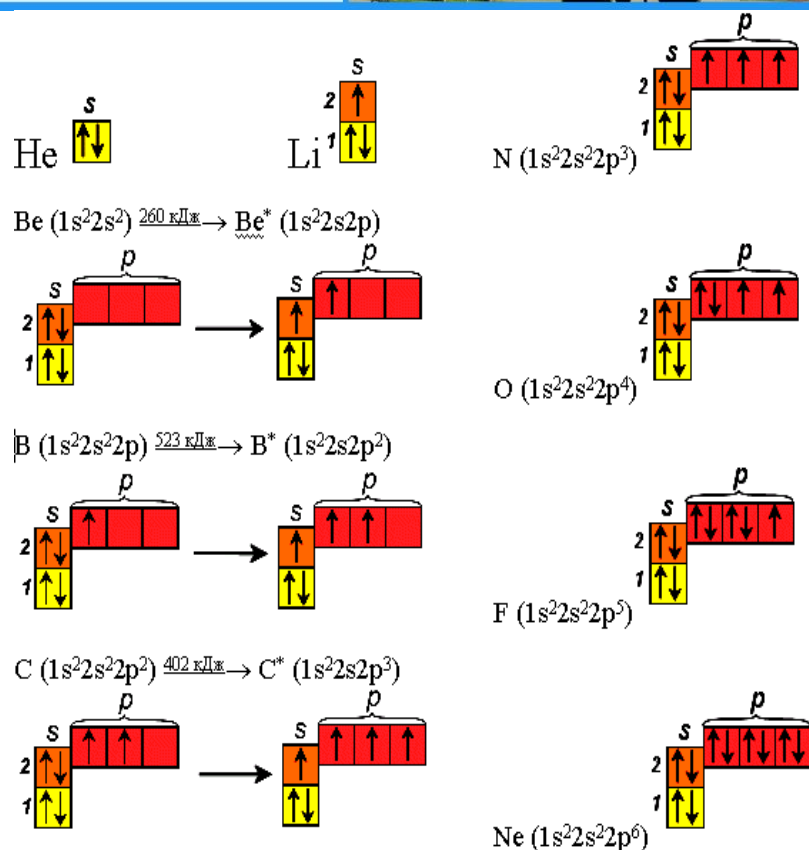


Рис. 3. Распределение электронов по орбиталям в атомах гелия и элементов второго периода

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

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

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

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

Особую роль в химии играют электроны последних незаполненных уровней и подуровней, которые называются валентными. По названию последнего заполняемого подуровня элементы называются s-элементами, p-элементами, d-элементами и f-элементами. Найденные по описанным правилам формулы валентных электронов называются каноническими. В действительности реальные формулы, определяемые из эксперимента или квантовомеханическим расчетом, несколько отличаются от канонических, т.к. правила Клечковского, принцип Паули и правила Гунда иногда нарушаются.



ЛЕКЦИЯ № 3. Химическая связь и строение молекул

План:

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

1. Сущность химической связи

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

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

Противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу и сближаются, но лишь до определенного предела. Когда расстояние между ионами становится слишком мало, их электронные облака начинают отталкиваться, и дальнейшее сближение становится невозможно. Таким образом, есть определенное расстояние, на котором ионная пара наиболее стабильна. Его называют длиной ионной связи. Пространственное расположение заряженных частиц в веществе, имеющем ионный характер состояния, строго упорядоченно. В качестве примера ионных соединений можно привести обычную поваренную соль NaCl, в которой ион натрия Na^+ связан с ионом хлора Cl^- или хлорид кальция CaCl_2 с соотношением между ионами кальция Ca^{2+} и хлорид-ионами Cl^- 1:2. Как NaCl, так и CaCl_2 электрически нейтральны.

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

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



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

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

Химическая связь – это понижение энергии атомов при образовании молекулы или СЕ. Энергия химической связи может быть определена как энергия, необходимая для разрыва этой связи. Для двухатомной молекулы она равна энергии (энтальпии) диссоциации, например: $\text{H}_2 = 2\text{H}$, $\Delta\text{H}^0 = E_{\text{H-H}} = 432 \text{ кДж}$. В случае многоатомных молекул энергия связи зависит от состояния реагентов и продуктов. Поэтому энергии последовательного разрыва одинаковых связей не равны между собой. Метод валентных связей основывается на положении, что каждая пара атомов в химической частице удерживается вместе при помощи одной или нескольких электронных пар. Эти пары электронов принадлежат двум связываемым атомам и локализованы в пространстве между ними. За счет притяжения ядер связываемых атомов к этим электронам и возникает химическая связь.

2. Перекрывание атомных орбиталей

При описании электронного строения химической частицы электроны, в том числе и обобществленные, относят к отдельным атомам и их состояния описывают атомными орбиталями. При решении уравнения Шредингера приближенную волновую функцию выбирают так, чтобы она давала минимальную электронную энергию системы, то есть наибольшее значение энергии связи. Это условие достигается при наибольшем перекрывании орбиталей, принадлежащей одной связи. Таким образом, пара электронов, связывающих два атома, находится в области перекрывания их атомных орбиталей. Перекрываемые орбитали должны иметь одинаковую симметрию относительно межъядерной оси.

Перекрывание атомных орбиталей вдоль линии, связывающей ядра атомов, приводит к образованию σ -связей (рис.4.). Между двумя атомами в химической частице возможна только одна σ -связь.

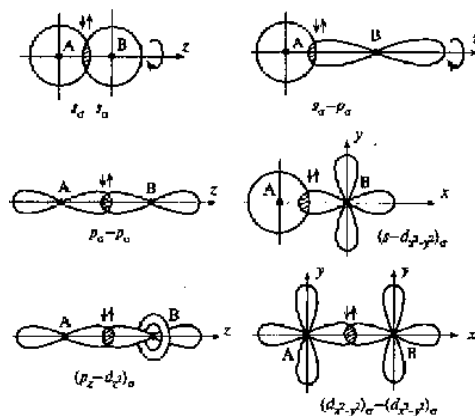


Рис. 4. Образование σ -связей

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

При дополнительном перекрывании атомных орбиталей, перпендикулярных линии связи, образуются π -связи(рис.5.).

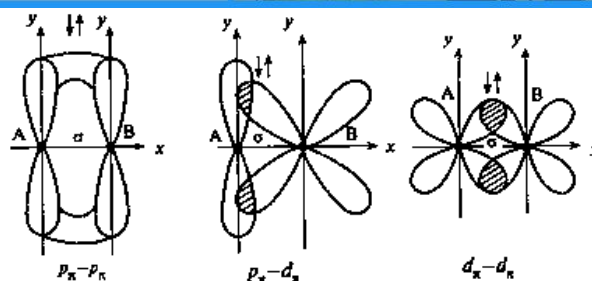


Рис. 5. Образование π - связей

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

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

Помимо σ - и π -связей, возможно образование еще одного вида связи - δ -связи(рис.6):

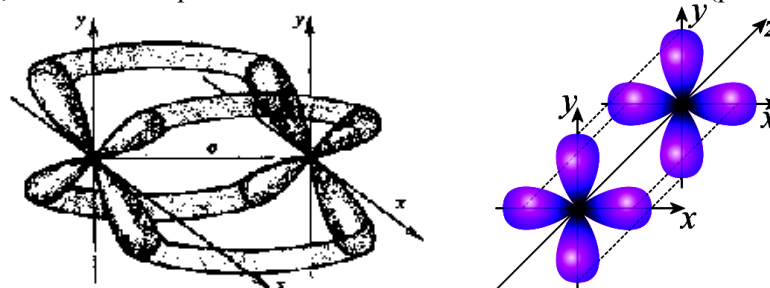


Рис.6. Образование δ - связи

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

3. Механизмы образования ковалентных связей

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

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



Шкала электроотрицательности элементов (Л. Полинг)

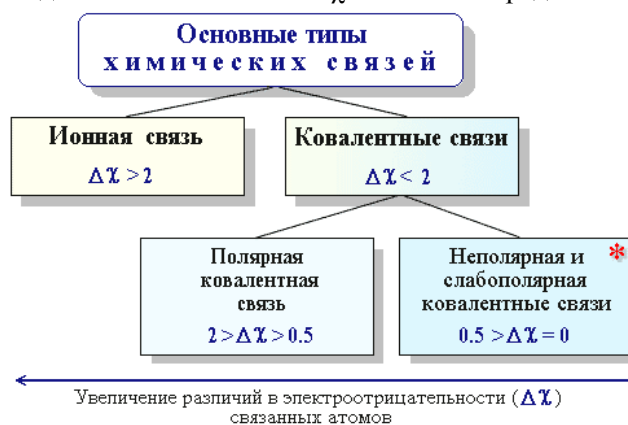
	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H 2,1						
2	Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
3	Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
4	K 0,8	<p>Относительная электроотрицательность подчиняется периодическому закону: в периоде она растет с увеличением номера элемента, в группе - уменьшается.</p>					Br 2,8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

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

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

Тип связи в значительной степени определяется разностью электроотрицательностей ($\Delta\chi$) элементов, участвующих в ее образовании: $\Delta\chi = \chi_A - \chi_B$, где χ_A и χ_B – электроотрицательности атомов А и В.

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

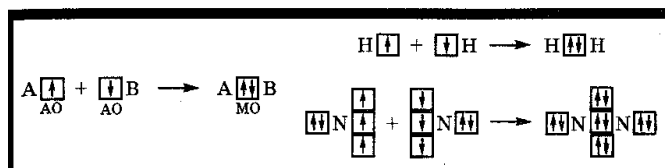


Различают несколько механизмов образования ковалентной связи: обменный (равноценный), донорно-акцепторный, дативный. При использовании обменного механизма образование связи рассматривается как результат спаривания спинов свободных электронов атомов. При этом осуществляется перекрывание двух атомных орбиталей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

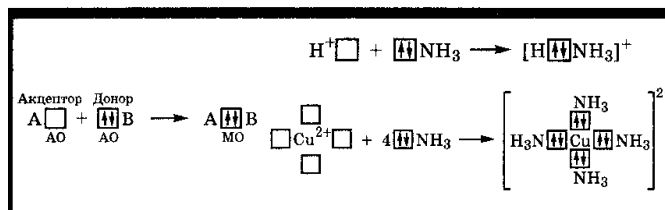


Механизм образования

ОБМЕННЫЙ



ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ



Состояние общих электронных пар в молекуле описывается для ординарных связей σ -молекулярными орбиталями для кратных связей σ - и π -молекулярными орбиталями

Ковалентная связь характеризуется

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

Направленность связи и геометрию молекулы можно охарактеризовать с помощью гибридизации.

4. Гибридизация атомных орбиталей

При определении геометрической формы химической частицы следует учитывать, что пары внешних электронов центрального атома, в том числе и не образующие химическую связь, располагаются в пространстве как можно дальше друг от друга. При рассмотрении ковалентных химических связей нередко используют понятие о гибридизации орбиталей центрального атома - выравнивание их энергии и формы. **Гибридизация** – это смешивание и выравнивание атомных орбиталей по их форме и энергии. В гибридизации могут участвовать атомные орбитали с одним электроном, атомные орбитали со спаренными электронами и очень редко свободные атомные орбитали. В процессе гибридизации энергия гибридных облаков уменьшается, гибридные облака перекрываются только по типу σ -связи. Гибридизация является формальным приемом, применяемым для квантово-химического описания перестройки орбиталей в химических частицах по сравнению со свободными атомами. В молекуле метана CH_4 существуют четыре связи $\text{C} - \text{H}$, имеющие одинаковые длины и энергии. Между тем у углерода в возбужденном состоянии имеются три p - и одна s -орбитали с неспаренными электронами, которые перекрываются s -орбиталями водорода. Исходя из этого можно было бы ожидать, что характеристики одной из связей в молекуле метана будут отличаться от характеристик других связей. Между тем все четыре связи в молекуле метана равноценны.

Американский ученый Л. Полинг выдвинул идею о гибридизации атомных орбиталей. Согласно этой идее, если у атома, вступающего в химическую связь, имеются разные АО (s -, p -, d - или f -АО), то в процессе образования химической связи происходит гибридизация (смешение) АО, т.е. из разных АО образуются одинаковые (эквивалентные) АО. Следует подчеркнуть, что гибридные АО образуются у одного атома, имеющего разные орбитали. Причем, гибридизация происходит у орбиталей, имеющих близкие значения энергии. Идея о гибридизации АО – это удобный и наглядный прием описания сложных процессов, происходящих при образовании химических соединений.



Сущность гибридизации атомных орбиталей состоит в том, что электрон вблизи ядра связанного атома характеризуется не отдельной атомной орбиталью, а комбинацией атомных орбиталей с одинаковым главным квантовым числом. Такая комбинация называется гибридной (гибридизованной) орбиталью. Как правило, гибридизация затрагивает лишь высшие и близкие по энергии атомные орбитали, занятые электронами.

Форма гибридной АО отличается от формы исходных АО (рис.7.). В гибридной АО электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с АО другого атома происходит максимальное перекрытие, которое приводит к повышению энергии связи. Это повышение энергии связи компенсирует энергию, требуемую на образование гибридной орбитали. В результате химические связи, образованные гибридными орбиталями, прочнее, а полученная молекула более устойчива.

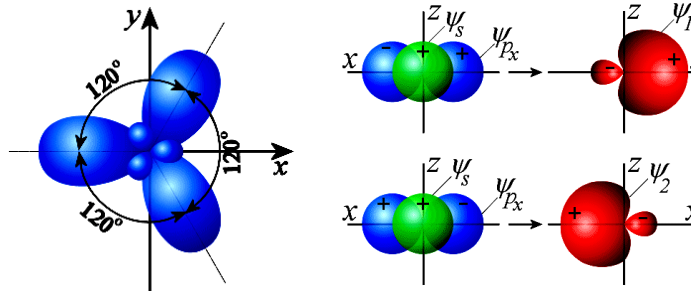


Рис. 7. Гибридные орбитали

В результате гибридизации появляются новые гибридные орбитали, которые ориентируются в пространстве таким образом, чтобы расположенные на них электронные пары (или неспаренные электроны) оказались максимально удаленными друг от друга, что соответствует минимуму энергии межэлектронного отталкивания. Поэтому тип гибридизации определяет геометрию молекулы или иона (рис.8.).

Типы гибридизации

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

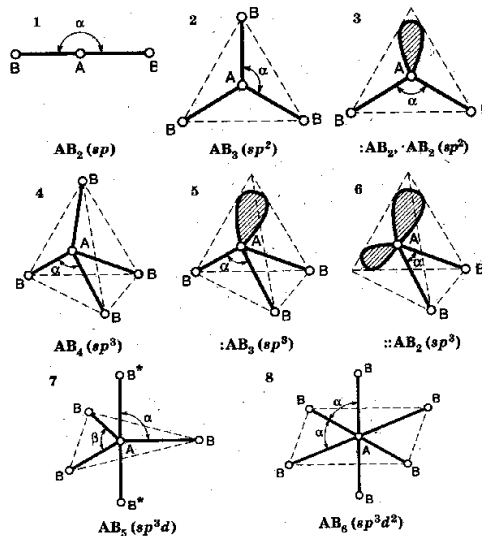


Рис. 8. Геометрия молекул по типу гибридизации



В гибридизации участвуют не только связывающие электроны, но и неподеленные электронные пары. Например, молекула воды содержит две ковалентные химические связи между атомом кислорода и двумя атомами водорода (рис.9.). Помимо двух пар электронов, общих с атомами водорода, у атома кислорода имеются две пары внешних электронов, не участвующих в образовании связи (неподеленные электронные пары). Все четыре пары электронов занимают определенные области в пространстве вокруг атома кислорода. Поскольку электроны отталкиваются друг от друга, электронные облака располагаются на возможно большем расстоянии друг от друга. При этом в результате гибридизации меняется форма атомных орбиталей, они вытянуты и направлены к вершинам тетраэдра. Поэтому молекула воды имеет угловую форму, а угол между связями кислород-водород равен $104,5^\circ$.

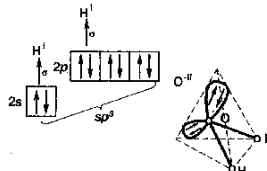


Рис. 9. Геометрия молекулы воды

Для предсказания типа гибридизации удобно использовать донорно-акцепторный механизм образования связи: происходит перекрывание пустых орбиталей менее электроотрицательного элемента и орбиталей более электроотрицательного элемента с находящимися на них парами электронов. При составлении электронных конфигураций атомов учитывают их степени окисления – условное число, характеризующее заряд атома в соединении, рассчитанный исходя из предположения ионного строения вещества.

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

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

Наличие π -связей не влияет на тип гибридизации. Однако наличие дополнительного связывания может привести к изменению валентных углов, поскольку электроны кратных связей сильнее отталкиваются друг от друга. По этой причине, например, валентный угол в молекуле NO_2 (sp^2 -гибридизация) увеличивается от 120° до 134° (рис.10.).

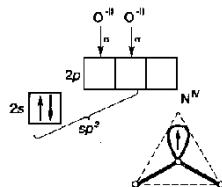


Рис. 10. Геометрия молекулы NO_2

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

В случае sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d^2 гибридизации вершины в многограннике, описывающем геометрию химической частицы, равноценны, и поэтому кратные связи и неподеленные пары электронов могут занимать любые из них. Однако sp^3d -гибридизации отвечает тригональная бипирамида, в которой валентные углы для



атомов, расположенных в основании пирамиды (экваториальной плоскости), равны 120° , а валентные углы с участием атомов, расположенных в вершинах бипирамиды, равны 90° . Эксперимент показывает, что неподеленные электронные пары всегда располагаются в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды. На этом основании делается вывод, что они требуют больше свободного пространства, чем пары электронов, участвующие в образовании связи. Примером частицы с таким расположением неподеленной электронной пары является тетрафторид серы. Если центральный атом одновременно имеет неподеленные пары электронов и образует кратные связи (например, в молекуле XeOF_2), то в случае sp^3d -гибридизации именно они располагаются в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды.

Идеальная ковалентная связь существует лишь в частицах, состоящих из одинаковых атомов (H_2 , N_2 и т.д.). Если образуется связь между различными атомами, то электронная плотность смещается к одному из ядер атомов, то есть происходит поляризация связи. Характеристикой полярности связи служит ее дипольный момент. Дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов ее химических связей (с учетом наличия неподеленных пар электронов). Если полярные связи расположены в молекуле симметрично, то положительные и отрицательные заряды компенсируют друг друга, и молекула в целом является неполярной. Так происходит, например, с молекулой диоксида углерода. Многоатомные молекулы с несимметричным расположением полярных связей (и, следовательно, электронной плотности) являются в целом полярными. Это относится, в частности, к молекуле воды. На результирующее значение дипольного момента молекулы может повлиять неподеленная пара электронов. Так, молекулы NH_3 и NF_3 имеют тетраэдрическую геометрию с учетом неподеленной пары электронов (рис. 11.).

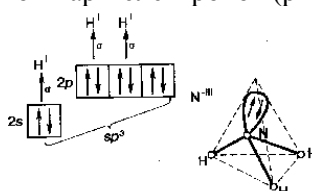


Рис. 11. Геометрия молекулы NH_3

Степени ионности связей азот – водород и азот – фтор составляют 15 и 19%, соответственно, а их длины – 101 и 137 пм, соответственно. Исходя из этого, можно было бы сделать вывод о большем дипольном моменте NF_3 . Однако эксперимент показывает обратное. При более точном предсказании дипольного момента следует учитывать направление дипольного момента неподеленной пары. Таким образом, метод ВС имеет следующие преимущества:

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

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

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

Недостатки метода ВС:

1. Громоздкость, неэкономность математического описания.

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

3. Преувеличение роли локализованных связей.

ЛЕКЦИЯ № 4. Растворы

План:

1. Основные понятия. Растворимость.

2. Термодинамика процесса растворения.

3. Количественный состав растворов. Типы концентраций.

1. Основные понятия. Растворимость

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



системы, которые состоят из растворённого вещества и растворителя, а также продуктов их взаимодействия. Раствор всегда состоит из 2-х и более компонентов.

Растворитель – это компонент, фазовое состояние которого не изменяется при растворении. Основным растворителем – это вода. По отношению к воде различают гидрофильные и гидрофобные вещества.

По агрегатному состоянию растворы классифицируются на:

- газообразные;
- жидкие;
- твёрдые.

По качественному составу растворы подразделяются на:

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

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

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

При растворении ионных соединений в воде или других полярных растворителях ионы «вытягиваются» из кристаллической решетки силами притяжения молекул растворителя, при этом они сольватируются, т.е. более или менее прочно связываются с молекулами растворителя (в уравнении это не отражено), так что, например, ионы натрия находятся в виде $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_x$. Хорошо растворимый в воде газ хлороводород тоже диссоциирует на ионы водорода и хлорид-ионы.

Молекулы воды притягивают ионы водорода, и образуются ионы гидроксония 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.

2. Термодинамика процесса растворения

Процесс растворения связан с диффузией, т.е. с самопроизвольным распределением частиц одного вещества между частицами другого. В результате изменения структуры компонентов при переходе из индивиду-



ального состояния в раствор, а также в результате происходящих при этом взаимодействий изменяются свойства системы. На это указывает, в частности, наличие тепловых (ΔH) и объемных (ΔV) эффектов при растворении. Растворение можно рассматривать как совокупность физических и химических явлений, разделяя его на три процесса:

а) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых веществах, требующее затраты энергии и происходящее с увеличением беспорядка ($\Delta H_1 > 0$, $\Delta S > 0$); этот процесс называется фазовым переходом;

б) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом с образованием новых соединений – сольватов (или гидратов) – и сопровождающееся выделением энергии и уменьшением беспорядка ($\Delta H_2 < 0$, $\Delta S < 0$); этот процесс называется гидратацией;

в) самопроизвольное перемешивание раствора и равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии ($\Delta H_3 > 0$, $\Delta S > 0$); этот процесс называется диффузией.

Суммарная энтальпия процесса растворения ($\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$) может быть положительной (эндотермическое растворение) и отрицательной (экзотермическое растворение), причём ΔH_3 обычно значительно меньше других эффектов; энтропия также может возрасти или уменьшиться.

Таким образом, процесс растворения можно записать:



Растворение – самопроизвольный процесс, поэтому $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$. Величина и знак $\Delta G_{\text{растворения}}$ определяются энтропийным и энтальпийным факторами:

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T\Delta S_{\text{растворения}}$$

Энтальпию растворения кристаллического вещества ионного типа можно рассматривать как сумму энтальпии фазового перехода (ф.п.) и энтальпии сольватации (если растворитель вода, то энтальпии гидратации): $\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} + \Delta H_{\text{гидр.}}$, где $\Delta H_{\text{растворения}}$ – изменение энтальпии при образовании бесконечно разбавленного раствора из ионного кристалла и растворителя; $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – изменение энтальпии при взаимном удалении ионов в процессе разрушения кристаллической решетки соли; $\Delta H_{\text{гидр.}}$ – изменение энтальпии при гидратации стехиометрической смеси положительных и отрицательных ионов. Борьба двух вкладов в последнем приведенном уравнении определяет знак теплового эффекта растворения соли (экзотермический или эндотермический), так как $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – большая эндотермическая величина ($\Delta H_{\text{ф.п.}} > 0$), а $\Delta H_{\text{гидр.}}$ – близкая к ней по абсолютному значению экзотермическая величина ($\Delta H_{\text{гидр.}} < 0$).

Таким образом:

а) если $|\Delta H_{\text{ф.п.}}| > |\Delta H_{\text{гидр.}}|$, то $\Delta H_{\text{растворения}} > 0$, процесс эндотермический;

б) если $|\Delta H_{\text{ф.п.}}| < |\Delta H_{\text{гидр.}}|$, то $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$, процесс экзотермический.

Процесс растворения зависит и от энтропийного фактора: $\Delta S_{\text{растворения}} = \Delta S_{\text{ф.п.}} + \Delta S_{\text{гидр.}}$.

При растворении твердых веществ $\Delta S_{\text{ф.п.}} > 0$. Гидратация означает упорядочение состояния системы (происходит уменьшение числа частиц) и в этом случае $\Delta S_{\text{гидр.}} < 0$. Однако, по абсолютной величине $\Delta S_{\text{гидр.}}$ невелико, то есть $|\Delta S_{\text{ф.п.}}| > |\Delta S_{\text{гидр.}}|$, поэтому, растворение твердых веществ всегда сопровождается возрастанием энтропии раствора.

Процесс растворения газа в жидкости, как правило, экзотермический ($\Delta H_{\text{растворения}} < 0$). Эта общая закономерность для растворов газов в жидкостях имеет, однако, некоторые исключения. Так, растворимость благородных газов в жидких углеводородах возрастает при повышении температуры. Процесс образования насыщенного раствора в данном случае – эндотермический.

С точки зрения термодинамики все растворы можно разделить условно на две группы: идеальные и неидеальные (реальные) растворы. Идеальные растворы – это такие растворы, у которых отсутствуют все виды взаимодействий между частицами растворенного вещества и частицами растворителя. Для идеальных растворов

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

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

Так как, $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$, то единственная движущая сила образования идеального раствора – увеличение энтропии. Идеальных растворов в природе нет. Но по свойствам к ним приближаются реальные, сильно



разбавленные растворы, в которых взаимодействие между частицами становится настолько малым, что его можно не учитывать.

Обычно свойства разбавленных растворов делят на две группы. К первой относятся свойства, не зависящие для данного растворителя от природы растворенного вещества, а зависящие от числа растворенных частиц. Эти свойства называются коллигативными.

К коллигативным свойствам относятся: осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем, повышением температуры кипения растворов по сравнению с чистым растворителем. Следует иметь в виду, что при одной и той же концентрации растворов электролита и неэлектролита, общее число частиц в растворе электролита будет больше с учетом процесса диссоциации.

Ко второй группе относятся свойства, зависящие от природы растворенного вещества. Это электрическая проводимость, оптические (поглощение, преломление и т.д.) объемные и другие свойства.

3. Количественный состав растворов. Типы концентраций

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

Концентрация – это количество растворенного вещества, содержащееся в единице массы или объеме раствора. Ее можно выразить в таких единицах, как, например, г/л (число граммов вещества в литре раствора).

Массовая доля вещества (ω) – отношение массы данного вещества $m(x)$ в растворе к массе всего раствора $m(p-ра)$: $\omega(x) = m(x)/m(p-ра)$. Массовая доля – безразмерная величина. Ее выражают в долях от единицы или в процентах.

Объемная доля вещества (φ) выражается в долях единицы или % и численно равна отношению объема жидкого или газообразного вещества к общему объему раствора или смеси. $\varphi(x) = V(x)/V(p-ра)$.

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

Молярная доля растворенного вещества (χ) численно равна отношению химического количества растворенного вещества к суммарному числу молей всех компонентов раствора или смеси. $\chi(x) = n(x)/\sum n_i$.

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

$C(x) = n(x)/V(p-ра)$. Так, децимолярный (сокращенно 0,1 М) раствор хлорида натрия содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1 л раствора.

Моляльность раствора (b) – это число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Так, 0,1-моляльный раствор хлорида натрия в воде содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1000 г 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 молях, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в моль/л: $C(1/z(x)) = n(1/z(x))/V(p-ра)$. Для систем, в которые входят кислоты, основания и соли, эквивалент – это количество вещества, которое расходуется при взаимодействии с 1 моль ионов водорода H⁺.



ЛЕКЦИЯ № 5. Растворы электролитов

План:

1. Типы электролитов Теория электролитической диссоциации.
2. Ионные реакции.
3. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН).
4. Сущность гидролиза и типы гидролиза.
5. Буферные растворы

1. Типы электролитов Теория электролитической диссоциации

Если раствор обладает большей электропроводностью, чем чистый растворитель, то это – раствор электролита. Электролиты – это вещества, растворы которых, в отличие от растворов неэлектролитов, проводят электрический ток, так как в растворах электролитов имеются подвижные заряженные частицы (ионы). Молекулы электролита в растворе или расплаве распадаются на ионы – положительно заряженные катионы (K^+) и отрицательно заряженные анионы (A^-), поэтому растворы или расплавы электролитов проводят электрический ток.

Процесс распада вещества на ионы при растворении называется электролитической диссоциацией. Основные положения теории электролитов описываются теорией электролитической диссоциации (С. Аррениус, 1887 г.) и теорией сильных электролитов:

1) при растворении вещество полностью или частично распадается на ионы, что и увеличивает электропроводность растворов по сравнению с растворителем;

2) ионы в растворе образуют ионсолеваты (ионогидраты) с помощью сил различной природы – от донорно-акцепторных до вандерваальсовых; при этом концентрация свободного растворителя в растворе уменьшается;

3) сильно разбавленные растворы электролитов во многих случаях ведут себя как идеальные, их свойства определяются в основном числом частиц в растворе и не зависят от природы этих частиц;

4) в концентрированных растворах имеет место отклонение от свойств идеальных растворов из-за сильного взаимодействия противоположно заряженных ионов, которые образуют сложные частицы – нейтральные и заряженные, что уменьшает количество частиц по сравнению с тем, что получилось при диссоциации.

Проводимость разбавленных растворов и растворов слабых электролитов пропорциональна концентрации ионов. Поэтому, измеряя электропроводность растворов, судят об их свойствах, зависящих от концентрации ионов.

Количественной характеристикой процесса диссоциации является степень электролитической диссоциации (α):

α = число диссоциированных молекул/общее число растворенных молекул.

По величине α различают сильные ($\alpha \geq 0,3$) и слабые электролиты. По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты разделяют на сильные, слабые и средней силы. Принято считать сильными электролитами те, для которых $\alpha > 30\%$, слабыми – если $\alpha < 3\%$ и средней силы – если $3\% < \alpha < 30\%$, причем все указанные значения α относятся к децимолярному раствору (0,1 М). Более строгое разделение электролитов на сильные и слабые основано на значениях констант диссоциации. К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все соли, многие неорганические кислоты (HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$, HCl , HBr , HI и др.) и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Электролитами средней силы являются некоторые органические и неорганические кислоты (щавелевая $H_2C_2O_4$, муравьиная $HCOOH$, сернистая H_2SO_3 , фосфорная H_3PO_4 и др.) К слабым электролитам принадлежат такие кислоты, как H_2S , H_2SiO_3 , H_3BO_3 , гидроксиды многих d-элементов [$Cu(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ и др.], а также немногие соли [$HgCl_2$, $CdCl_2$, $Fe(SCN)_3$ и др.].

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Например, для реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе устанавливается равновесие: $CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$, которое количественно характеризуется константой равновесия (в этом случае ее называют константой диссоциации – К.



Диссоциация – обратимый процесс, поэтому для диссоциации веществ в растворе справедливы общие законы равновесия. Так, процесс диссоциации электролитов K_nA_m : $K_nA_m \leftrightarrow nK^{a+} + mA^{b-}$ можно охарактеризовать константой равновесия:

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

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

Уравнение закона действия масс справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов. При применении его к концентрированным растворам и к растворам сильных электролитов необходимо учитывать особенности поведения сильных электролитов в растворе, а также веществ в концентрированных растворах, обусловленные различного рода взаимодействиями частиц растворенного вещества друг с другом и с растворителем.

Константа диссоциации и степень диссоциации взаимосвязаны между собой по закону разбавления (Оствальд, 1888 г.)

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

Величина K зависит от характера химической связи в молекуле диссоциирующего соединения. Так, увеличение константы диссоциации в ряду уксусной кислоты и ее хлорзамещенных $CH_3COOH - CH_2ClCOOH - CHCl_2COOH - CCl_3COOH$ обусловлено оттягиванием электронов от группы OH электроотрицательным атомом хлора. Для слабых электролитов $K < 10^{-4}$. При $K < 10^{-4}$ и $c = 0,1$ моль/л согласно формуле $a < 3\%$, что соответствует приведенному выше определению слабых электролитов.

Со времен Аррениуса, по определению которого кислоты в водных растворах диссоциирует на ионы водорода и анионы, а основания диссоциируют на гидроксид-ионы и катионы, круг веществ, участвующих в реакциях кислотно-основного равновесия, значительно расширился. Общепринятыми считаются протонная теория Бренстеда–Лоури и электронная теория Льюиса. Протонная теория Бренстеда–Лоури применима лишь к протонсодержащим или протонприсоединяющим веществам. Согласно этой теории кислотой называется вещество, способное быть донором протонов, а основанием – вещество, которое может присоединить (акцептировать) протон: $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$. По определению, HA – кислота, A^- – основание, сопряженное с этой кислотой. Любой кислоте соответствует сопряженное с ней основание. $NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+$. Любое кислотно-основное равновесие включает взаимодействие двух пар сопряженных кислот и оснований.

В определенных условиях многие вещества могут вести себя как кислота или как основание. Эти два понятия неразделимы, а потому правильнее говорить о кислотно-основных свойствах данного вещества. Произведения констант диссоциации сопряженных кислот и оснований в водных растворах равно ионному произведению воды. По известным $K_k(\text{кисл})$ можно легко найти значения сопряженных K_b .

Электронная теория Льюиса допускает, что участие в кислотно-основном равновесии протона необязательно, поэтому ее называют апротонной. Согласно апротонной (электронной) теории, кислотой называется вещество, способное присоединять электронную пару, а основанием – вещество, способное отдавать электронную пару. При взаимодействии донора электронной пары: NF_3 (кислота) и акцептора электронной пары BF_3 (основание) образуется более устойчивое электронное окружение (октет) за счет донорно-акцепторной (двухэлектронной двухцентровой) связи: кислота, ни основание протонов не содержат.

Эта концепция расширяет границы веществ, проявляющих кислотно-основные свойства, включая в себя протонотдающие и протонприсоединяющие системы.

В периоде сила кислородсодержащей кислоты растет с увеличением заряда и с уменьшением радиуса иона кислотообразующего элемента: $H_4SiO_4 < H_3PO_4 < H_2SO_4 < HClO_4$

Для одного и того же элемента константа диссоциации различных кислот возрастает по мере увеличения степени окисления кислотообразующего элемента примерно на пять порядков каждый раз. $HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$, $SO_2 \cdot H_2O < H_2SO_4$

В пределах одной группы элементов сила кислоты уменьшается по мере увеличения радиуса кислотообразующего элемента: $HClO_3 > HBrO_3 > HIO_3$

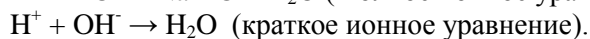
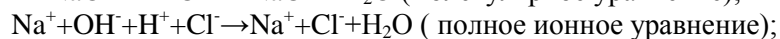
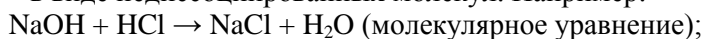


Для многоосновных кислот способность к депротонизации уменьшается по мере увеличения отрицательного заряда аниона: $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-}$

При этом константа диссоциации каждой последующей ступени уменьшается примерно на пять порядков: $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 10^{-5} : 10^{-10}$.

2. Ионные реакции

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



Краткое ионное уравнение выражает сущность процесса.

3. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН)

Вода является слабым электролитом и диссоциирует по уравнению



Применение закона действия масс к процессу диссоциации воды дает возможность записать константу электролитической диссоциации: $K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,82 \cdot 10^{-16}$ (при 25°C).

Концентрация недиссоциированных молекул воды равна $1000/56 = 55,56$ моль/л.

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

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

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

рН < 7 – среда кислая; рН = 7 – среда нейтральная; рН > 7 – среда щелочная.

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

Реже для характеристики реакции среды раствора используется гидроксидный показатель рОН, равный: $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$ – для слабых электролитов; $\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-)$ – для сильных электролитов

Существуют различные методы определения водородного показателя растворов. Наибольшее распространение получили колориметрический и электрометрический методы. Колориметрический метод основан на изменении окраски индикаторов в зависимости от концентрации водородных ионов. Индикаторами называют вещества, имеющие различную окраску в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе. Они представляют собой слабые органические кислоты или слабые основания, недиссоциированные молекулы которых имеют другую окраску, чем образуемые ими ионы. Например, недиссоциированные молекулы лакмуса – красного цвета, а образуемые им анионы – синего цвета; молекулы фенолфталеина – бесцветные, а его анионы окрашены в интенсивно малиновый цвет (табл. 2.). Изменение окраски различных индикаторов происходит при определенных для каждого из них значениях рН. Окраска лакмуса (красный-синий) изменяется при рН=7, метилоранжа (красный-желтый) – при рН=4, фенолфталеина (бесцветный-



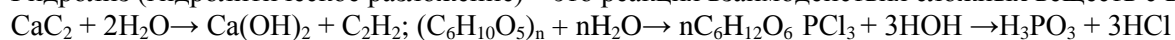
малиновый) – при pH=9. Используя набор различных индикаторов, можно достаточно точно определить pH раствора. При электрометрическом методе определения pH применяют лабораторные pH-метры, или ионометры.

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

Индикатор	Интервал pH перехода окраски	Окраска	
		В кислой среде	В щелочной среде
Метилловый фиолетовый	0-3	Желто-зеленая	Фиолетово-голубая
Метилловый оранжевый	3,1-4,4	Красная	Желтая
Лакмус	5-8	Красная	Синяя
Фенолфталеин	8,3-10,0	Бесцветная	Красная
Индиго карминовый	12-14	Голубая	Желтая

4. Сущность гидролиза и типы гидролиза.

Гидролиз (гидролитическое разложение) – это реакция взаимодействия сложных веществ с водой.



При растворении солей в воде происходит не только диссоциация на ионы и гидратация этих ионов, но и взаимодействие молекул воды с ионами, приводящее к разложению молекул воды на H^+ и OH^- с присоединением одного из них к иону соли и освобождением другого: $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{FeOH})^{2+} + \text{H}^+$; $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$.

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

Гидролизом соли называется взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, с образованием слабого электролита в результате чего изменяется pH раствора. Гидролиз может происходить в том случае, когда при взаимодействии ионов соли с ионами воды образуются слабые электролиты. Таким образом, гидролизуются могут соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или катионы слабого основания. **Гидролиз всегда идет по иону слабого электролита.**

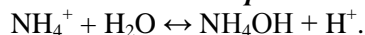
Гидролиз происходит лишь в тех случаях, когда ионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации соли – катион, анион, или оба вместе, – способны образовывать с ионами воды слабодиссоциирующие соединения, а это, в свою очередь, происходит тогда, когда катион – сильно поляризующий (катион слабого основания), а анион – легко поляризуется (анион слабой кислоты). При этом изменяется pH среды. Если же катион образует сильное основание, а анион – сильную кислоту, то они гидролизу не подвергаются. Таким образом, сильному гидролизу будут подвергаться сильно поляризующие катионы (Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} и др.) и сильно поляризуемые анионы (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- , CN^- , S^{2-} и др.). И наоборот, слабо поляризующие катионы (Na^+ , Ca^{2+}) и слабо поляризуемые анионы (SO_4^{2-} , NO_3^-) не гидролизуются. В то же время можно отметить, что сильно поляризующие катионы образуют слабые основания, а сильно поляризуемые анионы – слабые кислоты. Поэтому можно сформулировать закономерности гидролиза разбавленных растворов солей следующим образом: гидролизу подвергаются соли, образованные: а) сильным основанием и слабой кислотой, например, Na_2CO_3 ; б) слабым основанием и сильной кислотой, например, NH_4Cl ; в) слабым основанием и слабой кислотой, например, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, например, NaCl .

Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, например, NaCl , гидролизу не подвергаются, так как их ионы не могут давать с ионами воды H^+ и OH^- слабых электролитов. Гидролиз соли сильного основания и сильной кислоты не протекает: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$.

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.

Типы гидролиза

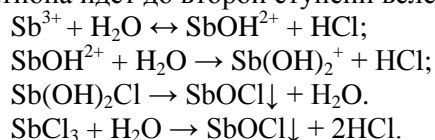
1. Катионный гидролиз. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой, например, NH_4Cl :



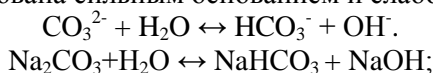


Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к гидролизу катиона слабого основания. В результате этого концентрация ионов H^+ в растворе становится больше концентрации ионов OH^- , и раствор приобретает кислую реакцию ($pH < 7$).

Обычно гидролиз соли, если он происходит по одному многозарядному иону – катиону или аниону – не идет дальше первой ступени, так как обычно степень гидролиза по второй ступени значительно меньше, чем по первой. Исключением являются соли, образующие трудно растворимые или сильно летучие промежуточные или конечные соединения. Например, в приведенном ниже примере гидролиз трехвалентного катиона идет до второй ступени вследствие образования малорастворимой оксосоли:

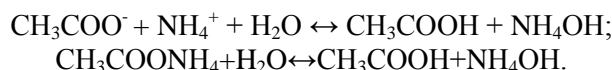


2. Анионный гидролиз. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой, например, Na_2CO_3 :



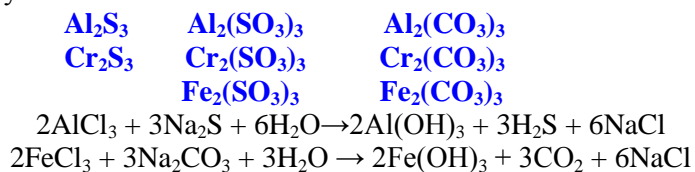
Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты. Поэтому в растворе соли Na_2CO_3 концентрация ионов OH^- становится больше концентрации ионов H^+ , и реакция этого раствора – щелочная ($pH > 7$).

3. Катионно-анионный гидролиз. Соль образована слабой кислотой и слабым основанием, например, CH_3COONH_4 :

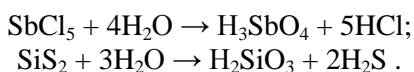


Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, сводится к гидролизу как катиона слабого основания, так и аниона слабой кислоты. Реакция раствора зависит от степени диссоциации (силы электролита) образовавшихся кислоты и основания. Гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты обычно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

Необратимый гидролиз идет до конца с образованием слабого электролита в виде осадка или газа. Соли в водном растворе не существуют.



Особый случай гидролиза – гидролиз галогенангидридов, тиоангидридов и других подобных ковалентных соединений, когда продуктом гидролиза электроположительного атома является гидроксид кислотного характера (то есть кислота):



В этих случаях гидролиз идет с образованием двух кислот, причем это происходит в молекулярном виде, так как ангидриды в водном растворе не диссоциируют на катион и анион. Во многих случаях необходимо предотвратить гидролиз. Эта задача решается как обычная задача смещения равновесия: необходимо добавлять в раствор сильную кислоту (при гидролизе по катиону) или щелочь (гидролиз по аниону).

Гидролиз, как и диссоциацию, можно охарактеризовать степенью α_r (доля гидролизованных единиц) и константой K_r . При этом K_r можно выразить через K_b и K_d слабой кислоты (Кд.к) или основания (Кд.осн). Например, для гидролиза аниона: $A^- + H_2O \leftrightarrow HA + OH^-$

$$K_r = \frac{K_b}{K_{д. \text{кис.}}}$$

для катиона:



$$K_2 = \frac{K_b}{K_d \cdot \text{осн.}}$$

для соли слабого основания и слабой кислоты:

$$K_2 = \frac{K_b}{K_d \cdot \text{кис.} \cdot K_d \cdot \text{осн.}}$$

Взаимосвязь степени и константы гидролиза аналогична таковой для степени и константы диссоциации (закон разбавления Оствальда). Между K_r и α_r существует такая же связь, как между K_d и α_d :

$$\alpha_r \approx \sqrt{\frac{K_r}{C}}$$

С уменьшением концентрации в растворе соли гидролиз усиливается в соответствии с принципом Ле Шателье (рис. 12).

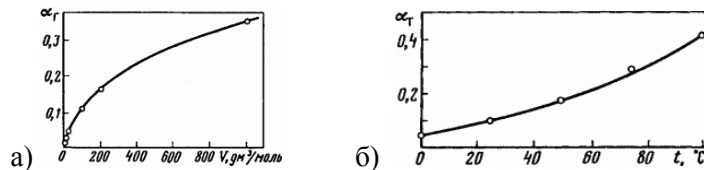
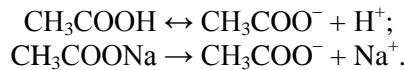


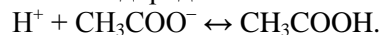
Рис. 12. Зависимость степени гидролиза карбоната натрия от разбавления при 20°C (а) и от температуры (б)

5. 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, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ или слабое основание и его соль, например, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Рассмотрим процессы диссоциации в растворе слабой кислоты и ее соли:



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



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



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

Константа диссоциации кислоты

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

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

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

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

Рассчитаем pH рассмотренного раствора, в котором

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

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

Если в этот раствор добавить HCl концентрации 10^{-2} моль/дм³, то из-за реакции $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{COO}^- \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}^-$ концентрация соли уменьшится на 10^{-2} моль/дм³, а концентрация кислоты увеличится на 10^{-2} моль/дм³. Согласно уравнению pH раствора будет равен 4,63. Как видно, pH изменился незначительно (на 0,08 единицы). Если бы это количество HCl добавить в дистиллированную воду, то ее pH изменился бы от 7 до 2 (на 5 единиц).

Буферирование играет важную роль в природе и технике. В организме человека pH меняется очень незначительно вследствие буферных свойств растворов во всех системах. Мало изменяется pH морской воды



(рН = 8,0). При проведении многих технологических процессов рН среды поддерживают постоянным с помощью буферных систем.

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

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

Способность буферного раствора сохранять рН не безгранична. Буфер имеет определенную буферную емкость. Буферная емкость – способность буферного раствора оказывать сопротивление действию кислот или щелочей, вводимых в раствор в одинаковых количествах и определенной концентрации.

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

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

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

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 ёмкость, моль/л;

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

V — объём раствора электролита, мл;

$V_{\text{буф}}$ — объём 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.

Буферная емкость раствора тем больше, чем больше концентрация компонентов буфера (кислоты и ее соли, основания и его соли). Буферное действие раствора прекращается, как только один из компонентов раствора будет израсходован примерно на 90 %. Наиболее часто применяют буферные растворы с концентрацией компонентов 0,1 М.

Использование буферных систем. Буферные растворы почвы предотвращают чрезмерное возрастание кислотности или щелочности, создавая и поддерживая тем самым условия для жизни растений.

Буферные системы служат для:

- создания среды с определенным значением рН в научных исследованиях и во многих технологических процессах производства;
- приготовления образцовых буферных растворов, по которым проводят настройку приборов для измерения активной кислотности;
- поддержания постоянства значений электрохимических потенциалов.

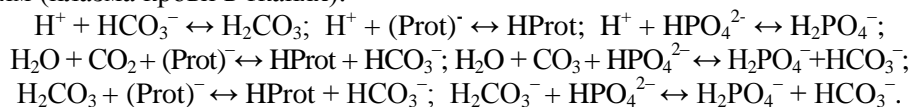


Основными буферными системами организма являются: гидрокарбонатная, гемоглобиновая, фосфатная и белковая. Все эти системы имеются в крови, где с их помощью поддерживается $pH = 7,40 \pm 0,05$. Все буферные системы в организме взаимосвязаны.

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 гемоглобином Hb с образованием оксигемоглобина HbO_2 . Оксигемоглобин, как кислота, диссоциирует легче, чем гемоглобин, анион которого, связывая катион H^+ , поддерживает pH в эритроцитах. За счет Hb и при участии фермента карбоангидразы в легких параллельно происходит процесс очищения крови от летучей кислоты CO_2 . Уменьшение концентрации HCO_3^- в эритроцитах легочной крови приводит к диффузии HCO_3^- из плазмы в эритроцит. Вследствие этого плазма очищается от гидрокарбонат-аниона и растворенного CO_2 ($CO_2 \cdot H_2O$), так как переход HCO_3^- в эритроцит способствует следующим превращениям в плазме: $CO_2 \cdot H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \rightarrow$ в эритроцит.

Поступление HCO_3^- 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 HbO_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 ($pH = 7,25$), чем в плазме ($pH = 7,40$). 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^+ , $CO_2 \cdot H_2O$ 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 ($Prot^-$ 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 наблюдаться уменьшение или увеличение V_a по сравнению с нормой, т. е. патологические явления: ацидоз и алкалоз (рис. 13).

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

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



Рис. 13. Процессы ацидоза и алкалоза в биологических системах

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 pH среды. Экзогенный алкалоз в основном возникает при поступлении в организм лекарств или других веществ, способствующих повышению pH 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 pH крови по сравнению с нормой называется *ацидезией*, а повышение pH крови – *алкалемией*. Изменение значения pH 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 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, в основном через легкие и почки. 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.



Пример. Вычислить pH буферного раствора, состоящего из 80 мл 0,15 М раствора CH_3COOH и 20 мл 0,1 М 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 $[\text{H}^+] = K \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}$ 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 pH: $\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+)$, $\text{pH} = -\lg(1,11 \cdot 10^{-4})$, $\text{pH} = -(\lg 1,11 - 4 \lg 10) = 4 - 0,045 = 3,955$; $\text{pH} = 3,955$.

Ответ: pH=3,955.

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

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

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



ЛЕКЦИЯ № 6. Комплексные соединения

План.

1. Состав и структура комплексного иона (КИ). Основные положения координационной теории
2. Классификация и номенклатура комплексных соединений комплексных соединений.
3. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений.
4. Образование и разрушение комплексов

1. Состав и структура комплексного иона (КИ). Основные положения координационной теории

Наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ представляют ком-плексные, или координационные соединения (КС). В живых организмах присутствуют ком-плексные соединения биогенных металлов (Fe, Cu, Zn, Co и др.) с белками, витаминами и дру-гими веществами, играющими роль ферментов или выполняющими специфические функции в обмене веществ.

В процессе изучения этой темы необходимо составить четкое представление о механизме донорно-акцепторной связи и особенностях координационных соединений, их пространствен-ной структуре и устойчивости, типах лигандов, а также о той роли, которую играют минераль-ные, органические и органи-минеральные комплексные соединения. Необходимо уметь расчи-тывать координационное число иона-комплексообразователя и заряд комплексного иона, а так-же составлять уравнения реакций образования и диссоциации комплексных соединений.

Комплексных соединений известно значительно больше, чем всех других неорганических веществ. Они находят практическое применение в самых различных областях. Велика роль комплексов в биологических процессах. Так, комплексными соединениями являются гемоглобин (комплексообразователь Fe^{2+}) и хлорофилл (комплексообразователь Mg^{2+}), без которых невозможна жизнь высших животных и растений.

Среди комплексных соединений имеются кислоты, основания и соли; есть также вещества, не диссоциирующие на ионы, т. е. неэлектролиты. Вот несколько примеров:

Кислоты Основания Соли Неэлектролиты

$\text{H}[\text{AuCl}_4]$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

Комплексообразование особенно характерно для переходных металлов, в частности, очень много комплексов известно для Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Cr^{3+} и элементов VIII группы периодической системы.

В последнее время в научной литературе наряду с термином комплексные соединения часто употребляется тождественный ему термин координационные соединения. Процесс образования комплексных соединений называют процессом *комплексообразования*. Комплексными называются соединения, в узлах кристаллических решеток которых находятся комплексные частицы, способные к существованию в растворах. Эти частицы образованы за счет координации электронодефицитным атомом или катионом (акцепторы электронов) электронейтральных частиц или анионов (доноры электронов).

Состав, строение и свойства соединений, которые позднее назвали комплексными (или координационными), в свое время не вписывались в сложившиеся представления химической теории. Так, некоторые вещества, способные к самостоятельному существованию, оказались способными соединиться друг с другом, хотя валентные возможности атомов, казалось, уже исчерпаны. Например, FeF_3 и KF способны образовать соединение состава $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{KF}$, а CuSO_4 и NH_3 - соединение $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$. Причем, если ионы Cu^{2+} и Fe^{3+} в растворах CuSO_4 и FeF_3 , соответственно, легко обнаружить с помощью реакций обмена (например, действием щелочи), то в приведенных выше их «комплексах» наличие Cu^{2+} и Fe^{3+} тем же способом не обнаруживается.

Были непонятными, с позиций обычных обменных реакций, некоторые ионно-молекулярные взаимодействия. Так, при добавлении концентрированной соляной кислоты к голубому раствору CuSO_4 окраска его менялась на зеленую. Розовый раствор CoCl_2 при его выпаривании становился синим без добавления каких-либо реактивов. – Какие «слабые электролиты» при этом образовались? Более того, оказались возможными реакции, прямо противоположные «привычным» обменным взаимодействиям. Например, при смешивании $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и аммиака, осадок не образовывался, а растворялся, и вместо двух слабых оснований получалась щелочь. И, наконец, были получены вещества одинакового состава, но разного строения – изомеры. Ранее свойство изомерии было известно только для органических соединений.



Систематизировать и осмыслить перечисленные выше свойства и явления в течение более чем 100 лет пытались многие ученые, но наиболее полно это удалось сделать швейцарскому химику А.Вернеру (за что впоследствии ему была присуждена Нобелевская премия).

Основные положения координационной теории

Согласно теории А.Вернера отличительной особенностью координационных соединений является наличие центрального атома (иона) металла, который называют **комплексообразователем**. Типичные комплексообразователи – катионы металлов побочных подгрупп: Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} и др.

В ближайшем окружении центрального атома располагаются ковалентно с ним связанные анионы кислот или электронейтральные молекулы, которые называют **лигандами**. Типичные лиганды – анионы кислот (галогенид-ионы, CN^- , NO_2^-); молекулы NH_3 , H_2O и др.

Совокупность иона металла и окружающих его лигандов была названа Вернером *внутренней сферой комплекса*. В формулах координационных соединений ее заключают в квадратные скобки. Все, что находится за квадратными скобками, составляет *внешнюю сферу*.

Число связей, образуемых центральным атомом с лигандами, называют его **координационным числом (КЧ)**, а число связей, образуемых одним лигандом с центральным атомом называют **дентатностью** лиганда. КЧ центрального атома – сложная функция, зависящая от размера и заряда центрального атома и лигандов, но оно обычно в 2 раза больше заряда комплексообразователя; уточнить его, также как и наиболее характерные для него лиганды можно с помощью справочника.

Примеры монодентатных лигандов: Cl^- , F^- , Br^- , I^- , CN^- , OH^- , NH_3 , H_2O .

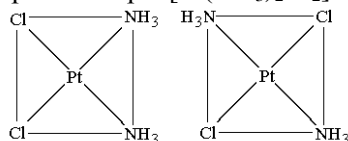
К числу бидентатных лигандов относится $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ – этилендиамин, оксалат- и карбонат- ионы, ион (ЭДТА).

Центральный атом с координированными вокруг него лигандами образуют *внутреннюю сферу* комплекса. При написании полной формулы комплекса внутреннюю сферу выделяют квадратными скобками.

Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме зарядов центрального атома и всех лигандов. Например: $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$. Если заряд внутренней сферы не равен нулю, то имеется *внешняя сфера*, состоящая из ионов с противоположным знаком (эти ионы могут быть также комплексными). Последовательность записи формулы комплекса определяется зарядами внешней и внутренней сфер: сначала пишут катион, затем – анион. Например: $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2(\text{SO}_4)$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$. Внутренняя сфера комплекса может быть смешанной (включать не одинаковые, а разные лиганды): $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$.

Изомерия комплексных соединений проявляется в существовании соединений с одинаковым составом, но различным строением, вследствие чего эти соединения обладают разными свойствами.

Геометрические (или цис-, транс-) изомеры изомеры $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$



Цис- или транс- изомерия возможна для комплексов со смешанной внутренней сферой квадратного или октаэдрического строения и обусловлена различным пространственным расположением пары одинаковых лигандов относительно центрального атома. Если одинаковые лиганды располагаются в соседних вершинах квадрата или октаэдра, то такой изомер называется цис-изомером, если в противоположных – транс-изомером.

Гидратные изомеры различаются распределением молекул воды между внутренней и внешней сферами: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ионизационные изомеры различаются распределением лигандов - анионов между внутренней и внешней сферами: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{BrCl}]\text{Br}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$

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

За сравнительно короткий срок химия координационных соединений из узкой области, занимающейся изучением "экзотических" веществ, выросла в наиболее быстро развивающуюся область химии, являющей-



ся связующим звеном между неорганической, органической, аналитической, физической и биологической химией.

Комплексные соединения имеют и важное прикладное значение. Многие из них обладают низкой растворимостью, высокой прочностью, яркой окраской, поэтому реакции комплексообразования весьма ценны для качественного обнаружения ионов. Пионерами в этой области были русские ученые М.А. Ильинский и Л.Л. Чугаев.

В настоящее время более 30% всех реакций, используемых в качественном анализе, основаны на комплексообразовании. Существует метод объемного анализа - комплексонометрия, основанный на применении в качестве титрантов растворов поликарбонатов аминокислот, носящих общее название комплексоны.

Комплексообразование осуществляется во многих процессах, протекающих в живых организмах. В виде аквакомплексов находятся в крови, лимфе и тканевых жидкостях ионы щелочных и щелочноземельных металлов, выполняющих в организмах важные и многообразные физиологические функции. Что касается ионов d-элементов, то вследствие высокой комплексообразующей способности они находятся в организмах исключительно в виде комплексов с белками и входят в состав хромпротеидов, ферментов, витаминов и др. жизненно важных соединений. Важнейшим хромпротеидом является гемоглобин, представляющий комплекс железа II - гем, соединенный с белком глобином. На способности гемоглобина обратимо присоединять кислород основан транспорт кислорода из легких в ткани.

2. Классификация и номенклатура комплексных соединений КС

Классификация комплексов

а) классификация по заряду внутренней сферы

Как отмечалось ранее, заряд внутренней сферы комплекса равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Если этот заряд положительный, то комплекс относят к катионным, если отрицательный – к анионным, если нулевой – к неэлектролитам.

Примеры:

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ – катионные комплексы,

$\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$, $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$ – анионные комплексы,

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ – комплексные неэлектролиты.

б) классификация по типу лигандов

– аминокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются молекулы аммиака или другие амины:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Pt}(\text{En})_3]\text{Cl}_4$ (En – этилендиамин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$).

– аквакомплексы – комплексы, в которых лигандами являются молекулы воды: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

– гидроксокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются гидроксид-ионы: $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

– ацидокомплексы – комплексы, в которых лигандами являются анионы кислот: $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Существуют также смешанные комплексы, в состав внутренней сферы которых входят различные типы лигандов.

Номенклатура комплексных соединений

Название комплексного соединения, как и название соли, начинают с названия аниона, за которым следует название катиона в родительном падеже. Для того чтобы освоить номенклатуру комплексных соединений, необходимо научиться правильно называть комплексные анионы и катионы.

Название комплексного иона (или электронейтральной комплексной частицы) начинают с указания числа лигандов и их типа. Число лигандов указывают греческими числительными: 1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта.

Названия наиболее распространенных лигандов: F^- – фторо-; Cl^- – хлоро-; Br^- – бром-; I^- – йодо; OH^- – гидроксо-; SO_3^{2-} – сульфито-; NO_2^- – нитро-; NH_3 – аммин-; CN^- – циано-; H_2O – аква-.

Если комплексная частица - анион, то к названию лигандов (которые называют справа налево) добавляется корень латинского названия элемента-комплексообразователя и окончание «-ат».

Если в состав внутренней сферы комплекса входят в качестве лигандов и молекулы, и анионы, то в первую очередь называют анионы (с окончанием на «-о»), а затем молекулы. Если для комплексообразователя возможно несколько степеней окисления, то ее указывают в круглых скобках римской цифрой. Примеры: $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоалюминат натрия



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

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

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

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

Если комплекс катионного типа, то используют русское название (в родительном падеже) элемента-комплексообразователя: $[Ag(NH_3)_2]Cl$ – хлорид диамминсеребра (I)

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

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

При составлении названия электронейтрального комплекса используют русское название комплексообразователя в именительном падеже: $[Cr(H_2O)_3F_3]$ – трифторотриаквахром (III)

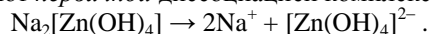
$[Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl]$ – хлориднитротриамминкобальт (III)

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

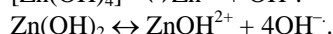
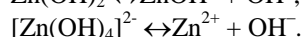
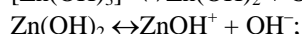
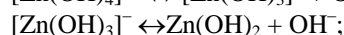
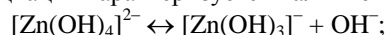
3. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений

Как отмечалось ранее, химическая связь между внешней и внутренней сферами комплекса – ионная, а связи центрального атома с лигандами внутренней сферы – ковалентные. Вследствие этой особенности комплексные соединения диссоциируют двояко:

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



Диссоциация внутренней сферы комплексного соединения протекает по *типу слабого электролита*, причем ступенчато; этот процесс называется *вторичной* диссоциацией комплексного соединения. Таким образом, вторичная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным



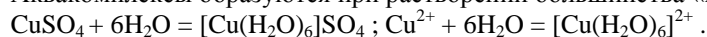
Суммарному процессу соответствует общая константа нестойкости. Очевидно, что $K_{общ.} = K_1 K_2 K_3 K_4$.

Величина, обратная константе нестойкости, называется *константой устойчивости комплекса*: $K_{общ. уст.} = 1/K_{общ. нест.}$. $K_1 уст. = 1/K_1 нест.$; $K_2 уст. = 1/K_2 нест.$; $K_3 уст. = 1/K_3 нест.$; $K_4 уст. = 1/K_4 нест.$.

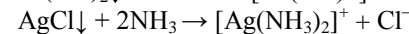
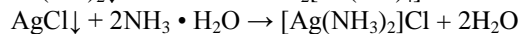
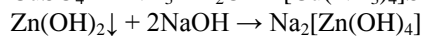
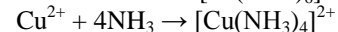
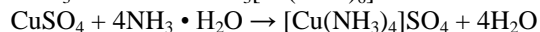
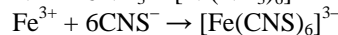
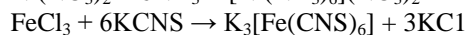
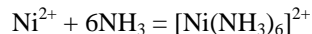
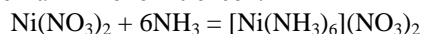
Чем более устойчив комплекс, тем больше константа устойчивости. Константы нестойкости и устойчивости приводят в справочниках. С помощью справочных таблиц можно определить, какие комплексы наиболее характерны для заданных катионов, а также уточнить координационное число комплексообразователя (по числу ступенчатых констант). Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплекс.

4. Образование и разрушение комплексов

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

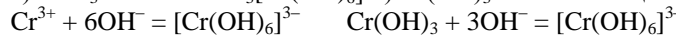
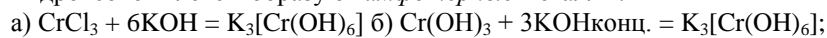


Соединения многих d-элементов способны взаимодействовать с аммиаком или его водным раствором с образованием аминоккомплексов:

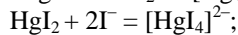
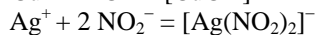
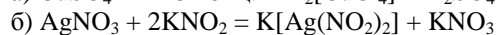
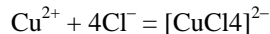
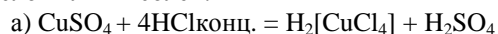


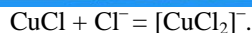
Примечание: аммиачные комплексы Fe^{2+} и Fe^{3+} не существуют и не образуются в водных растворах. При действии на соли железа аммиаком выделяются малорастворимые гидроксиды. Эту особенность часто используют для разделения железа и других металлов, способных образовать растворимые аминоккомплексы.

Гидроксиокомплексы образуют *амфотерные* металлы:



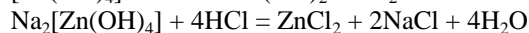
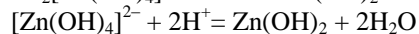
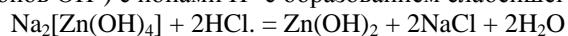
Ацидокомплексы можно получить в результате реакции соединений d-элементов с растворами соответствующих кислот или их солей:





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

В то же время, некоторые из этих протекают практически необратимо и прогнозируются на качественном уровне. Например, все гидросокомплексы легко разрушаются при добавлении кислот, вследствие связывания лигандов (ионов OH^-) с ионами H^+ с образованием слабейшего электролита – H_2O .



ЛЕКЦИЯ № 7. Окислительно-восстановительные процессы

План:

1. Основные понятия.
2. Классификация ОВР.
3. Методы составления ОВР.
4. Факторы, влияющие на протекания ОВР.

1. Основные понятия

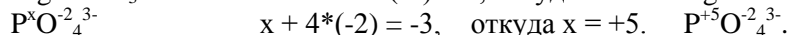
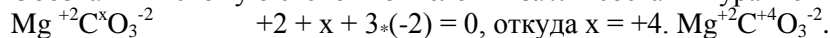
Окислительно-восстановительными реакциями являются реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов реагирующих веществ. В ходе любой ОВР одновременно протекают два процесса – окисления и восстановления, в которых соответственно участвуют восстановитель и окислитель. Окислителями называются вещества или частицы, принимающие электроны от других веществ или частиц — восстановителей. Окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества называют редокс-системой (редокс-парой). Для протекания окислительно-восстановительной реакции (редокс-реакции) необходимо наличие как минимум двух веществ, относящихся к разным редокс-системам. В общем виде реакции такого типа можно представить уравнением: $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \leftrightarrow \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$

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

Степень окисления – это условный заряд атома, рассчитанный исходя из того, что молекула состоит из ионов. В молекуле сумма степеней окисления всех элементов равна нулю, а в ионе – заряду иона.

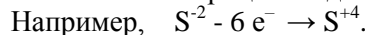
Определить степени окисления элементов в соединениях MgCO_3 , PO_3^{3-} .

Обозначим искомую степень окисления за x и составим уравнения.



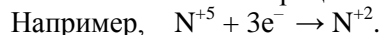
Восстановитель – элемент или частица, которые отдают электроны, повышая свою степень окисления.

Окисление - это процесс отдачи электронов.



Окислитель – элемент или частица, которые принимают электроны, понижая свою степень окисления.

Восстановление – это процесс присоединения электронов.



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

Типичные восстановители 1. Металлы.

2. Некоторые неметаллы с низкой электроотрицательностью: H_2 , C

3. Соединения, в которых элемент находится в низшей степени окисления: H_2S^{-2} , N^{-3}H_3 , C^{-4}H_4 , HCl^{-1} .

Типичные окислители:



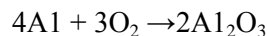
1. Наиболее электроотрицательные неметаллы: O_2 , F_2 , Cl_2 .

2. Соединения, в которых элемент находится в высшей степени окисления: $H_2S^{+6}O_4$, $HN^{+5}O_3$, $KMn^{+7}O_4$, $K_2Cr_2^{+6}O_7$.

В реакции число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. На этом основании составляется электронный баланс и расставляются коэффициенты в уравнениях реакций. Например: $Al^0 + O_2^0 \rightarrow Al_2^{+3}O_3^{-2}$

окисление $Al^0 - 3e^- \rightarrow Al^{+3}$ 4 восстановитель

восстановление $O_2^0 + 4e^- \rightarrow 2O^{-2}$ 3 окислитель



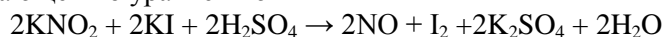
2. Классификация ОВР

Характерным признаком редокс-реакций является изменение степеней окисления:

Окислительно-восстановительные реакции бывают трех видов:

- **межмолекулярные**, в случае, когда окислитель и восстановитель входят в состав разных веществ.

Например, в реакции, протекающей по уравнению

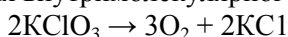


окислителем является нитрит калия ($N^{3+} + e^- \rightarrow N^{2+}$), а восстановителем – иодид калия

($I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$). 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:



- **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.

- **компропорционирования**, если в исходных веществах один и тот же элемент находится в двух разных степенях окисления, а в продукте реакции — только в одной (промежуточной по отношению к исходным степеням окисления), то соответствующие ОВР относятся к реакциям компропорционирования или коммутации, например: $H_2S^{-2} + H_2S^{+6}O_4 \rightarrow S^{+4}O_2 + H_2O$

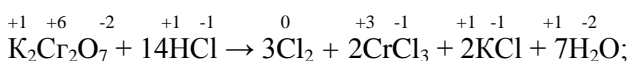
3. Методы составления ОВР

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

Метод электронного баланса

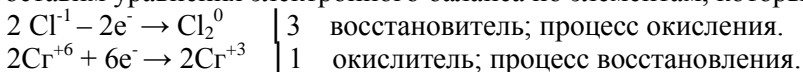
Пример. а) Электронные уравнения для реакции:

Определим степени окисления элементов





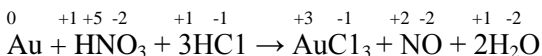
Составим уравнения электронного баланса по элементам, которые изменили свою степень окисления.



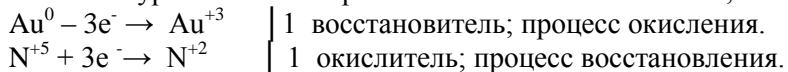
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – окислитель, восстанавливается. HCl – восстановитель, окисляется

б) Электронные уравнения для реакции:

Определим степени окисления элементов



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

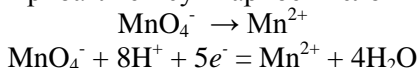


Au – восстановитель, окисляется. HNO_3 – окислитель, восстанавливается.

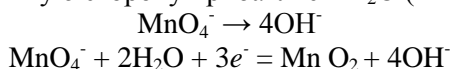
Электронно-ионный метод или метод полуреакций

В этом методе степени окисления элементов не определяют. Электронно-ионный метод характеризует процессы, которые происходят в условиях протекания реакции. В растворах нет ионов C^{+3} , но есть ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. слабые электролиты, газы и нерастворимые вещества записываются в молекулярном виде. При составлении ионного уравнения для каждой полуреакции надо учитывать количество атомов кислорода и водорода в исходных веществах и продуктов реакции и их уравнивать по правилам конкретной среды.

Уравнивание в кислой среде: там, где не хватает кислорода, прибавляем H_2O (столько, сколько надо кислорода), а в противоположную сторону прибавляем суммарное число H^{+} .



Уравнивание в щелочной среде: в той части, где не хватает кислорода прибавляем OH^{-} (в 2 раза больше, чем надо кислорода), а в противоположную сторону прибавляем H_2O (в 2 раза меньше, чем группа OH^{-}).



Пример а) (кислая среда)

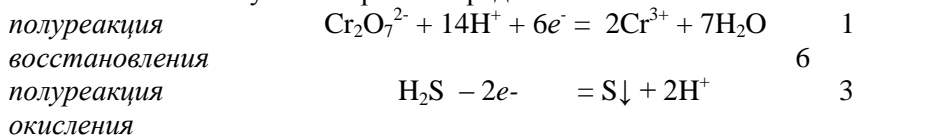


В ионной форме:



(здесь $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – окислитель, H^{+} – кислая среда, H_2S – восстановитель).

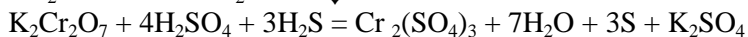
Составим электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, подбирая дополнительные множители с учётом правила среды:



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

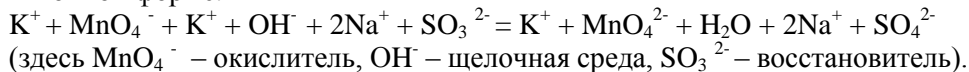
Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{+} + 3\text{H}_2\text{S} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}^{+}$

Сократив подобные члены, получим ионное уравнение, по которому составляют молекулярное уравнение. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^{+} + 3\text{H}_2\text{S} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{S} \downarrow$



б) (щелочная среда) $\text{KMnO}_4 + \text{KOH} + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

В ионной форме:



(здесь MnO_4^{-} – окислитель, OH^{-} – щелочная среда, SO_3^{2-} – восстановитель).

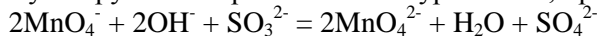




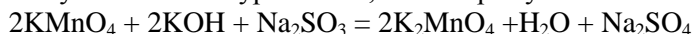
Окисления

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

Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты.



Получили ионное уравнение, по которому составляют молекулярное.



Молярная масса эквивалента вещества определяется как произведение молярной массы вещества на фактор эквивалентности этого вещества. $M(f_{\text{эkv}(X)}X) = f_{\text{эkv}(X)} \cdot M(X)$. 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.

4. Факторы, влияющие на протекание ОВР

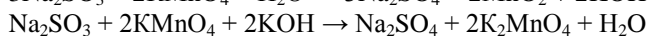
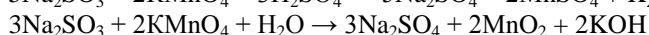
Окислительно-восстановительная реакция протекает в том направлении, в котором осуществляется полуреакция с более высоким значением потенциала. Поэтому факторы, влияющие на величину потенциала, оказывают влияние и на направление протекания ОВР. К таким факторам относятся:

- 1) концентрация иотенциалоиределяющих ионов;
- 2) величина рН раствора;
- 3) температура раствора.

Рассмотрим характер влияния каждого из этих факторов на направление протекания ОВР:

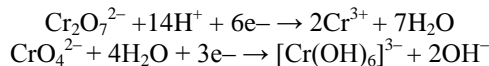
Влияние среды на характер реакций. Будет ли данное соединение окислителем или восстановителем, нередко определяется средой, в которой протекает реакция. От среды зависят продукты взаимодействия одних и тех же реагентов. Это можно проиллюстрировать на следующем примере. Перманганат калия – сильный окислитель, причем наибольшую окислительную активность ионы $(\text{Mn}^{+7}\text{O}_4)^-$ проявляют в сильнокислой среде, восстанавливаясь до ионов Mn^{2+} , несколько меньшую – в нейтральной, а также в слабокислой и слабощелочной средах, в которых они восстанавливаются до Mn^{+4}O_2 , и минимальную – в сильнощелочной среде, восстанавливаясь до иона $(\text{Mn}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$. Это объясняется тем, что в кислой среде ионы водорода внедряются в анионы $(\text{MnO}_4)^-$, вызывая ослабление связи между атомами марганца и кислорода, и тем самым облегчают действие восстановителя. В нейтральной среде деформация анионов $(\text{MnO}_4)^-$ значительно меньше, так как поляризующее действие молекул воды гораздо слабее, чем влияние ионов H^+ . Гидроксид – ионы, наоборот, даже несколько упрочняют связь Mn-O.

Итак, в сильнокислой среде (концентрация ионов H^+ велика) связываются все атомы кислорода иона $(\text{MnO}_4)^-$, в среде, близкой к нейтральной (концентрация H^+ незначительна) связывается лишь половина этих атомов, наконец, в сильнощелочной среде (концентрация H^+ исчезающе мала) ионы H^+ не могут связать ни одного атома кислорода. Сказанное иллюстрируют реакции:



Отсюда становится понятным, что для проведения реакций в нейтральной среде необходимо использовать активные окислители, а реакции в щелочной среде следует проводить при нагревании с энергичными восстановителями.

Для создания кислой среды обычно используют разбавленную серную кислоту, так как азотная кислота проявляет окислительные свойства, а хлороводородная кислота обладает восстановительными свойствами. Для создания щелочной среды прибавляют раствор NaOH или KOH. Влияние среды на характер окислительно-восстановительной реакции проявляется и в том, что некоторые элементы в одной и той же степени окисления в кислой и щелочной средах образуют соединения различных форм, например



Первая реакция протекает в кислой среде, вторая – в щелочной среде. Между дихромат- и хромат – ионами существует равновесие $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ смещающееся в кислой среде влево, а в щелочной – вправо, в кислой среде Cr^{3+} существует в виде гидратированного катиона, в щелочной – в виде аниона $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$.

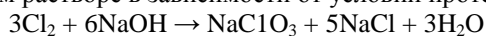
Если в результате реакции возрастает число атомов кислорода, связанных с атомом-восстановителем (анион бескислородной кислоты превращается в анион кислородной кислоты, анион с меньшим числом атомов O превращается в анион с большим числом атомов O, катион с небольшим зарядом превращается в анион и т. д.), то среда влияет на восстановительные свойства. В подобных случаях протекание процесса облегчается в щелочной среде, так как поставщиком атомов кислорода являются ионы OH^- . Наоборот, характерный для атома-окислителя переход, связанный с



уменьшением числа присоединенных атомов О (кислородсодержащий анион трансформируется в бескислородный катион, анион с большим числом атомов О переходит в анион с меньшим числом атомов О и т. д.), облегчается в кислой среде (см. приведенные реакции с KMnO_4).

Кислая среда способствует процессам, в которых расход ионов H^+ на восстановление больше расхода ионов OH^- на окисление. В противоположных случаях целесообразно применение щелочной среды. Если же расход H^+ и OH^- ионов отличается не сильно, то реакцию можно проводить и в нейтральной среде (см. восстановление KMnO_4).

На течение процессов может оказать влияние не только природа вещества, служащего средой, но и его концентрация. Иногда это влияние усложняется действием температуры. Так, реакция диспропорционирования хлора в щелочном растворе в зависимости от условий протекает по-разному: при нагревании в концентрированном растворе



В ряде случаев, меняя среду, можно даже изменить направление процесса. Так, реакция $3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + 5\text{HI}$ в щелочной среде идет слева направо, а в кислой – справа налево. Примером процесса, еще более чувствительного к среде, может служить взаимодействие H_2O_2 с I_2 и HIO_3 . В сильноокислой среде пероксид водорода окисляет иод согласно уравнению $\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, а в несколько менее кислой среде восстанавливает иодноватую кислоту $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HIO}_3 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + 5\text{O}_2$

Весьма сложно происходит восстановление азотной кислоты. Состав образующейся смеси продуктов восстановления (NO , NO_2 , N_2 и др.) зависит от природы восстановителя, концентрации кислоты и температуры.

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



ЛЕКЦИЯ № 9. Кинетические закономерности протекания химических реакций

План:

1. Основы химической кинетики.
2. Химическое равновесие

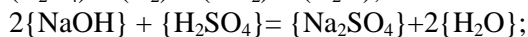
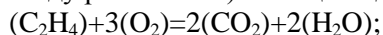
1. Основы химической кинетики.

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. Нужно 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 тоже 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 2 типа реакций:

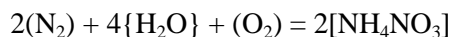
- *гомогенные* – исходные вещества и продукты реакции находятся в одной фазе (нет поверхности раздела между реагентами). Реакция идет во всем объеме системы.



обозначения фазовых состояний: () – газ, { } – жидкость,

[] – твердое вещество

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



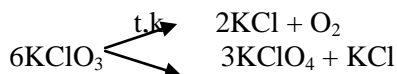
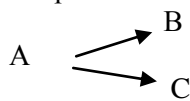
Различают элементарные и сложные химические процессы.

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

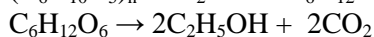
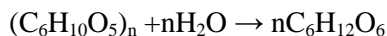
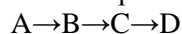
Сложная реакция – протекает в несколько стадий и имеет столько же констант скорости. Скорость сложных реакций зависит или определяется *лимитирующей стадией* (это реакция, которая протекает с наименьшей скоростью).

Классификация сложных реакций:

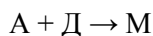
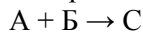
- параллельные реакции;



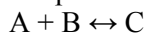
- последовательные реакции – протекают через ряд последовательных стадий;



- сопряженные реакции – всегда протекают одновременно;



- 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 трудоёмким.

Скорость химической реакции определяется изменением концентрации.



Средняя скорость гомогенной реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы. Обычно концентрацию выражают в моль/л, а время в секундах или минутах: $v = \pm(C_2 - C_1)/(t_2 - t_1) = \pm\Delta C/\Delta t$, моль/(л·с).

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

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

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

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

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.

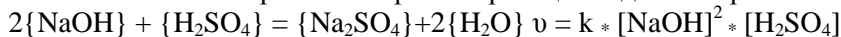
В общем виде скорость реакции $aA + bB + cC + \dots = fF + \dots$ по закону действующих масс характеризуется кинетическим уравнением

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

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 твёрдого 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, от радиоактивного облучения).

Факторы, влияющие на скорость реакции:

- концентрация реагирующих веществ (согласно закону действующих масс с повышением концентрации реагирующих веществ, скорость реакции увеличивается);
- давление – с повышением давления в газообразной системе, скорость реакции увеличивается: во сколько раз увеличивается давление, во столько же раз увеличивается и концентрация газообразного вещества. Поэтому с повышением давления в системе скорость реакции увеличивается.
- природа веществ;
- температура (в реакцию между собой вступает только активные молекулы, которые обладают дополнительной энергией – энергией активации).

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

Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10° 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°C . 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** $k = C \cdot e^{-E_{акт}/RT}$. Это уравнение для температур T_1 и T_2 может быть записано в удобной форме

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

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

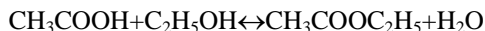
Катализатор – вещество, которое ускоряет химическую реакцию, но само не изменяется. Катализ – реакция с участием катализатора. Особенности катализатора: - используются небольшие количества; - специфичность; - вне органических реакций катализатор всегда остаётся неизменным, а в биохимических реакциях частично разрушается.

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

- **гомогенный** – идёт во всём объёме системы; теория промежуточных стадий;
- **гетерогенный** – идёт на границе фаз или на активных центрах катализатора; обычно используют твёрдые катализаторы.

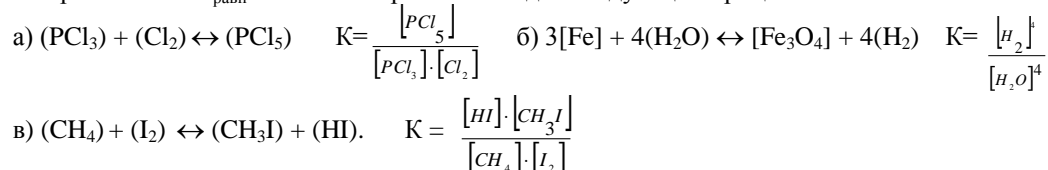
2. Химическое равновесие

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



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

Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в случае газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием принципа Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в химическом равновесии, производить какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление, рН), 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 $K_{равн}$. Константы равновесия для следующих процессов:



Константа химического равновесия зависит от природы веществ и агрегатного состояния, но не зависит от концентрации, давления и катализатора (связана с энергией Гиббса $G = -2,303R \cdot T \cdot \lg K_{равн}$).

Особенности химического равновесия:

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

Значение константы равновесия характеризуют направленность процесса.

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

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

Факторы, влияющие на смещение:

- *концентрация реагирующих веществ*; с повышением – равновесие смещается вправо;
- *давление*; если реакции идёт без изменения объёма в газообразной системе, то давление не влияет на смещение равновесия; если реакция идёт с уменьшением объёма в газообразной системе, то повышение давления смещает равновесие вправо;
- *температура*; с повышением температуры в экзотермических реакциях равновесие смещается влево, а с понижением – вправо;



- катализатор; не влияет на смещение равновесия, т.к. ускоряет как прямую, так и обратную реакцию. Сокращает время наступления состояния равновесия.

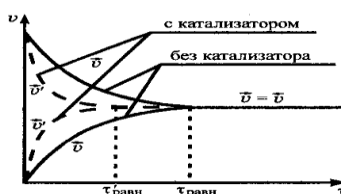


Рис. 2 Влияние катализатора на химическое равновесие.
ЛЕКЦИЯ № 10. Коллигативные свойства растворов

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

Коллигативные свойства – это свойства вещества, которые не зависят от природы, а зависят только от концентрации веществ (частиц) в растворе. Из реальных растворов только разбавленные растворы неэлектролитов по своим свойствам приближаются к идеальным. Зависимость коллигативных свойств растворов от концентрации растворенного вещества определяются законами Ф. Рауля.

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

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

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

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

N – число молей растворителя в растворе;

n – число молей нелетучего вещества.

Таким образом, согласно закону Рауля для идеальных растворов понижение давления насыщенного пара растворителя не зависит от природы растворенного нелетучего вещества. Для реальных растворов, где имеют место межмолекулярные взаимодействия, в это уравнение необходимо ввести изотонический коэффициент:

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

причем $i > 1$ для электролитов; $i = 1$ для неэлектролитов и $i < 1$ для веществ, склонных к ассоциации.

В соответствии с закономерностями равновесных фазовых превращений понижение давления насыщенных паров растворителя над раствором обязательно должно изменить температуру фазовых переходов для растворов. Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и парообразном. Между этими состояниями наблюдаются сложные фазовые равновесия, которые включают обратимые взаимные превращения. Положения этих фазовых равновесий зависят от температуры и внешнего давления. Переходы жидкости в другие фазовые состояния (парообразное и твердое) характеризуются, соответственно, температурами кипения и плавления. Растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

Следствием снижения давления насыщенного пара растворителя над раствором является повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем. Для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения ($t_{\text{кип}}$) и понижение температуры замерзания ($t_{\text{зам}}$) пропорционально числу молей растворенного вещества n (молярной концентрации раствора b или C_m).

Обозначив температуру замерзания растворителя через t_0 , а раствора через t_1 , найдем относительное понижение температуры замерзания раствора: $\Delta t_{\text{зам}} = t_0 - t_1$. На основании полученных экспериментальных данных Рауль установил второй закон: понижение температуры замерзания раствора пропорционально его молярной концентрации: $\Delta t_{\text{зам}} = K C_m$, где K – криоскопическая постоянная растворителя; C_m – молярная концентрация раствора, моль/1000 г растворителя.

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



Уравнение второго закона Рауля используется для расчета молярных масс неэлектролитов. Практическое применение уравнения заключается в расчете состава антифризов – незамерзающих жидкостей, используемых в радиаторах автомобилей в зимних условиях. Например, такой антифриз, как 55%-й раствор этиленгликоля, в воде не замерзает даже при температуре $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$P_{\text{осм}} = CRT,$$

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

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

T – температура, К.

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

Методика выполнения заданий

Пример 1. При температуре $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ давление воды равно $2,5 \cdot 10^4$ Па. Вычислить давление насыщенного пара над 5%-м раствором карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при той же температуре.

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

Химическое количество мочевины составляет $n_1 = m : M = 0,5 : 60 = 0,0083$ моль. Количество воды $n_2 = 95 : 18 = 5,27$ моль. Находим мольную долю растворителя в растворе: $\chi = n_1 : (n_1 + n_2) = 0,958$.

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

Пример 2. Вычислить молярную массу глицерина, зная, что раствор, содержащий 11,04 г глицерина в 800 г воды, кристаллизуется при температуре $-0,279\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Решение. Температура кристаллизации чистой воды составляет $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, следовательно, согласно закону Рауля понижение температуры кристаллизации $\Delta t = 0 - (-0,279) = 0,279$.

Выразим молярную массу $\Delta t = K m_b 1000 : (M_b m_0)$.

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

Пример 3. Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего 16 г сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 350 г воды при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Плотность раствора считать равной единице.

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

$$M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 12 \cdot 12 + 22 \cdot 1 + 11 \cdot 16 = 342 \text{ г/моль.}$$

Плотность раствора по условию равна единице, следовательно, объем $V = 0,366$ дм³. Отсюда молярная концентрация $C_M = 16 : 342 \cdot 0,366 = 0,136$ моль/дм³.

Вычисляем осмотическое давление:

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

Пример 4. При температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ осмотическое давление раствора, содержащего 2,80 г высокомолекулярного соединения в 200 см³ раствора, равно 0,7 кПа. Найти молярную массу растворенного вещества.

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



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

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

Пример 5. Определить температуру кипения и замерзания 10%-го раствора глюкозы.

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

$$\Delta t_{\text{зам}} = 1,86 \frac{10 \cdot 1000}{90 \cdot 180} = 1,15^\circ\text{C}; \Delta t_{\text{кип}} = 0,52 \frac{10 \cdot 1000}{90 \cdot 180} = 0,32^\circ\text{C}.$$

Пример 6. Рассчитать, сколько граммов мочевины $(NH_2)_2CO$ следует растворить в 250 г воды, чтобы температура кипения повысилась на $0,26^\circ\text{C}$. Эбуллиоскопическая константа воды – $0,52^\circ$.

Решение. Растворы замерзают при более низкой температуре и закипают при более высокой, чем чистый растворитель. Повышение температуры кипения раствора пропорционально его моляльной концентрации: $\Delta t_{\text{зам (кип)}} = K(E)C_m$, где K – криоскопическая постоянная растворителя; C_m – моляльная концентрация раствора, моль/1000 г растворителя.

$$M((NH_2)_2CO) = 60 \text{ г/моль.}$$

Согласно закону Рауля $\Delta t_{\text{кип}} = Em1000 : ((M(NH_2)_2CO)m(H_2O))$:

$$0,26 = 0,52m((NH_2)_2CO) \cdot 1000 : 60 \cdot 250;$$

$$m((NH_2)_2CO) = 7,5 \text{ г.}$$

ЛЕКЦИЯ № 11. Коллоидные системы и высокомолекулярные соединения

Коллоидное состояние вещества характеризуется определенным размером частиц и наличием поверхности раздела между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой. Коллоидные системы представляют собой частный вид дисперсных систем с размером частиц от 1 до 100 нм (т. е. 10^{-9} – 10^{-7} м). Коллоидные растворы занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами. От истинных растворов коллоиды отличаются наличием поверхности раздела между фазами, малыми скоростями диффузии, неспособностью проникать через мембраны клеток животных и растений, способностью рассеивать свет. Различие окраски при рассматривании коллоидов в проходящем и отраженном свете, обусловленном светорассеянием, получило название опалесценции. От грубодисперсных систем коллоидные растворы отличаются достаточной кинетической устойчивостью относительно самопроизвольного расслаивания.

Коллоидные растворы обладают своеобразными кинетическими, оптическими и электрическими свойствами и чрезвычайно широко распространены в природе. Так, например, важнейшие составляющие живых организмов: белки, кровь, лимфа, углеводы и другие находятся в коллоидном состоянии. Большую роль в повышении плодородия имеют почвенные коллоиды.

По отношению к среде все коллоиды подразделяют на две группы: коллоиды (золи металлов и неметаллов, гидроксидов малорастворимых солей), у которых дисперсная фаза не взаимодействует с дисперсионной средой (лиофобные) и коллоиды (лиофильные), дисперсная фаза которых хорошо взаимодействует с дисперсионной средой (крахмал, желатин, каучук и т. д.). Белки, крахмал, желатин, каучук относятся к высокомолекулярным соединениям (ВМС) и образуют истинные молекулярные растворы, обладающие гомогенностью и термодинамической устойчивостью. По величине макромолекул ВМС напоминают коллоидные системы. Поэтому произошло разделение коллоидных систем на коллоидно-дисперсные (ультрамикрогетерогенные) системы и растворы ВМС.

Учитывая, что коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярно-дисперсными системами, в основу их получения положены два метода:

- дисперсионный (дробление частиц до размера коллоидных);
- конденсационный (объединение в агрегаты молекул или ионов частиц, приближающихся по размерам к коллоидным).

Дисперсионные методы (диспергирование) получения коллоидов подразделяют на механические, ультразвуковые, метод пептизации и метод растворения. В основе большинства конденсационных методов получения коллоидных растворов лежат химические реакции окисления, восстановления, обменного разложения, гидролиза, а также физические методы – замены растворителя, физической конденсации.



ние и называется диффузным слоем. Толщина диффузной части двойного электрического слоя сильно зависит от концентрации электролита и температуры. С возрастанием концентрации электролита толщина диффузного слоя уменьшается.

На границе раздела фаз при указанном выше строении различают два потенциала:

- полный, или термодинамический (φ), который представляет собой скачок потенциала между твердой фазой и жидкостью;

- электрокинетический, или дзета-потенциал (ξ), возникающий при относительном перемещении фаз на границе адсорбционного и диффузного слоев.

Электрокинетический потенциал определяют обычно методом электрофореза или электроосмоса. Чем больше толщина двойного электрического слоя, тем больше величина дзета-потенциала, тем больше электрический заряд частиц и сильнее их электростатическое отталкивание. Поэтому дзета-потенциал может рассматриваться как мера устойчивости коллоидной системы к коагуляции.

На строение двойного электрического слоя, а следовательно, и на величину дзета-потенциала оказывают влияние различные факторы: температура, природа дисперсионной среды, концентрация коллоидного раствора. Однако самым важным фактором, оказывающим влияние на величину дзета-потенциала, является действие индифферентных электролитов, т. е. электролитов, не имеющих ионов, способных дотраивать кристаллическую решетку ядра коллоидной частицы. При добавлении таких электролитов к золю они, сжимая диффузный слой, будут уменьшать дзета-потенциал и устойчивость коллоидной системы будет падать. Состояние коллоидной системы, при котором электрокинетический потенциал частиц равен нулю, называется *изоэлектрическим*.

Коллоидные системы имеют большую поверхность с избытком свободной поверхностной энергии. Согласно второму закону термодинамики в коллоидных системах постоянно существует тенденция к уменьшению свободной поверхностной энергии путем образования более крупных агрегатов. Процесс укрупнения коллоидных частиц называется *коагуляцией*. Процесс осаждения укрупненных частиц твердой фазы называется *седиментацией*.

Различают два периода коагуляции: скрытый и явный. При скрытой коагуляции происходит процесс укрупнения частиц без видимых внешних изменений. При явной коагуляции наблюдаются видимые изменения (изменение цвета, помутнение, выпадение осадка и т. д.).

Коагуляцию можно вызвать действием на золь различных факторов: длительным диализом, добавлением электролитов и десольватирующих веществ, нагреванием, охлаждением и т. д. Однако наиболее сильными коагулянтами являются электролиты. Добавление электролита к коллоидному раствору влечет за собой увеличение концентрации противоионов, что ведет к уменьшению дзета-потенциала. Коагуляция наступает, когда концентрация электролита начинает превышать некоторую минимальную величину.

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

Порог коагуляции $C_{п.к}$ можно рассчитать по формуле

$$C_{п.к} = C_{эл} V_{эл} : (V_{к.р} + V_{эл}),$$

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

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

$V_{к.р}$ – объем коллоидного раствора.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующим действием* (γ). Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы с ионным стабилизатором подчиняется правилу Шульце – Гарди. Коагуляцию коллоидных растворов вызывают любые ионы, которые имеют знак заряда, противоположный заряду гранул. Коагулирующее действие ионов (γ) тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулянта.

Коагулирующее действие иона-коагулянта прямо пропорционально его заряду в шестой степени: $\gamma = f(z^6)$. Например, коагуляция золя AgI с отрицательно заряженными гранулами (потенциалопределяющие ионы – анионы Γ) происходит за счет действия положительно заряженных ионов. Поэтому при добавлении к этому золю растворов $NaCl$, $CaCl_2$, $AlCl_3$ коагулирующее действие катионов Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} будет резко возрастать:

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



Минимальной устойчивости частиц отвечает изоэлектрическое состояние ($\xi = 0$). Однако коагуляция наступает не в ИЭС, а при значении дзета-потенциала, меньшем некоторого критического значения. Такое значение дзета-потенциала получило название критического потенциала коагуляции. Этот потенциал для большинства зелей многих веществ находится в пределах 25–30 мВ.

Шульце – Гарди установлено правило значимости, согласно которому:

- коагулирующим действием обладает только тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы (на положительно заряженный золь гидроксида железа коагулирующее действие оказывают анионы, а на отрицательно заряженный золь кремниевой кислоты – катионы);

- коагулирующее действие электролита тем сильнее, чем больше заряд иона, знак которого противоположен знаку заряда коллоидной частицы;

- для ионов одинаковой валентности коагулирующая сила возрастает с увеличением радиуса иона в негидратированном состоянии. Так, катионы щелочных металлов по коагулирующей способности можно расположить в лиотропный ряд: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$.

Аналогичные лиотропные ряды имеются для многозарядных катионов и анионов.

Коагуляцию зелей можно вызвать также смесью электролитов. При этом могут наблюдаться следующие случаи:

- аддитивность (коагулирующее действие электролитов суммируется);

- синергизм (коагулирующее действие электролитов взаимно усиливается);

- антагонизм (коагулирующее действие электролитов взаимно ослабляется).

Коагуляцию зелей можно вызвать при смешивании двух противоположно заряженных зелей – взаимная коагуляция. Явление взаимной коагуляции играет большую роль в почвенных процессах; часть содержащихся в почвах коллоидов образуется в результате взаимной коагуляции положительно заряженных зелей $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$ и отрицательно заряженных зелей кремниевой и гуминовых кислот и т. д.

Растворы высокомолекулярных соединений явились первыми объектами исследований коллоидной химии. К ним относятся в первую очередь вещества, обладающие клейкостью – желатин, крахмал, казеин, гуммиарабик и др. Однако растворы ВМС принципиально отличаются от коллоидных растворов. Частицы (мицеллы) в коллоидных системах – это агрегаты молекул. В растворах ВМС эти частицы представляют собой отдельные гигантских размеров молекулы. Растворы ВМС – это гомогенные, термодинамически обратимые, равновесные, устойчивые без стабилизаторов системы.

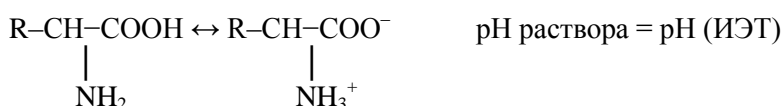
Все ВМС подразделяются на природные, искусственные и синтетические. К числу важнейших природных полимеров относятся целлюлоза, крахмал, белки. Особо важную группу ВМС представляют белки, относящиеся к группе высокомолекулярных электролитов.

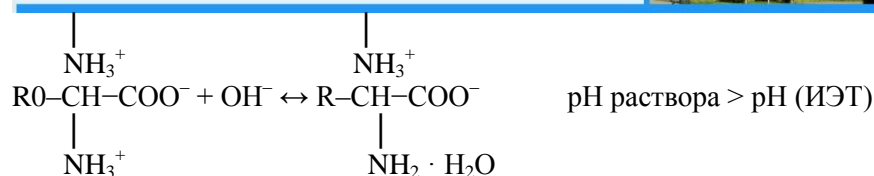
Молекулы белков состоят из аминокислот, в состав которых входят основные $-NH_2$ и кислотные $-COOH$ группы. В связи с этим белки являются амфотерными соединениями. В зависимости от рН среды макромолекулы белка диссоциируют по кислотному или основному типу. В кислой среде молекула белка заряжается положительно, а в щелочной – отрицательно. При определенном значении рН среды степень диссоциации по кислотному и основному типам имеет одинаковое значение. В этом случае макромолекула белка становится электронейтральной, наступает изоэлектрическое состояние (ИЭС).

В ИЭС все свойства растворов белков резко меняются: уменьшается вязкость, увеличивается склонность к коагуляции и т. д. Значение рН, соответствующее ИЭС белка, называется изоэлектрической точкой (ИЭТ). Белки, как правило, проявляют в большей степени кислотные свойства, чем основные, и поэтому в этом случае ИЭТ белков лежит ниже 7. Так, например, ИЭТ некоторых белков имеют следующие значения рН: казеин – 4,6; желатин – 4,7; альбумин яйца – 4,8; гемоглобин – 6,7 и т. д.

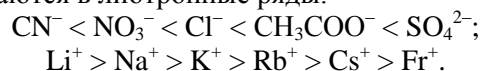
Если $pH < ИЭТ$, то белок приобретает положительный заряд. В случае если $pH > ИЭТ$ – белок заряжается отрицательно.

$pH = ИЭТ$ белок электронейтрален.





Растворы ВМС находятся в термодинамическом равновесии и обладают большой устойчивостью, как и истинные растворы. Устойчивость ВМС нарушается под влиянием различных факторов: изменение температуры, добавление солей и др. Выпадение в осадок ВМС под действием концентрированных солей (электролитов) называется высаливанием. Высаливание вызвано тем, что ионы добавляемых солей, гидратируясь, отнимают воду у ВМС и раствор становится перенасыщенным. Это приводит к выпадению полимера в осадок. Чем сильнее гидратируется ион, тем сильнее его высаливающее действие. По высаливающему действию анионы и катионы располагаются в лиотропные ряды:



Высаливающее действие анионов сильнее, чем катионов. Высаливание – процесс обратимый, при добавлении воды осадок снова переходит в раствор.

Необратимое нарушение устойчивости белков под воздействием некоторых факторов (нагревание, действие спирта, лучистой энергии и т. д.) называется *денатурацией*.

Гелями и студнями называются твердообразные структуры, образованные коллоидными частицами или макромолекулами полимеров в форме пространственных сеток, ячейки которых обычно заполнены дисперсионной средой. Гели и студни обладают рядом общих структурно-механических свойств, в них протекают процессы диффузии, они характеризуются явлениями тиксотропии и синерезиса.

Гели отличаются от студней тем, что первые не способны к набуханию. Набухание – это самопроизвольный процесс поглощения студнем или высокополимером больших количеств жидкости с увеличением объема. Набухание является избирательным процессом, протекающим только в тех жидкостях, которые по отношению к ним служат растворителями. Различают два вида набухания:

1) ограниченное, при котором высокополимер поглощает определенный объем жидкости, но не растворяется в ней. Например, набухание зерен в воде, вулканизированного каучука в бензине;

2) неограниченное, при котором высокополимер полностью растворяется в жидкости. Например, набухание каучука в бензине, альбумина в воде.

Процесс набухания зависит от природы высокополимера, температуры, внешнего давления, реакции среды и присутствия электролита, а также от формы и степени измельченности образца.

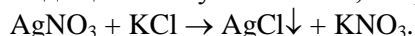
Для белков минимальная степень набухания проявляется в ИЭТ, так как в ней электрический заряд белка и степень гидратации минимальны. Нейтральные соли оказывают заметное влияние на набухание, особенно анионы. По действию на набухание анионы располагают в лиотропный ряд: $\text{HS}^- > \Gamma^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{SO}_4^{2-}$. Анионы, стоящие до Cl^- , усиливают набухание высокополимера, а после – уменьшают его. Набухание характеризуется степенью набухания K .

Методика выполнения заданий

Пример 1. Написать формулу мицеллы гидрозоля хлорида серебра(I), полученного при взаимодействии сильноразбавленного раствора хлорида калия с избытком нитрата серебра(I). Определить 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 ; хлористое серебро имеет ионную кристаллическую решетку, состоит из ионов Ag^+ и Cl^- . Состав ядра – $m\text{AgCl}$ (m – некоторое число).

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



ядро – Ag^+Cl^- ;

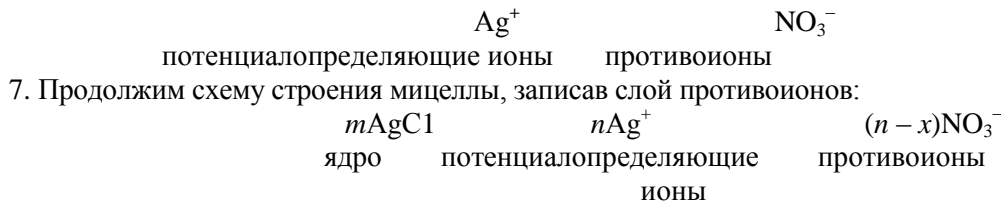
вещество в избытке – Ag^+NO_3^- .

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

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

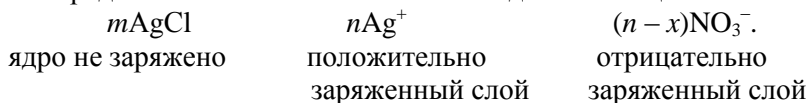
5. Обратим внимание на заряд образующейся системы, в данном случае положительный.

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



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



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

Пример 2. В растворе имеется смесь белков – казеин, глиадин и глобулин – с изоэлектрическими точками, равными соответственно 4,6; 9,8; 5,4. Определить, 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:

казеин	ИЭТ = 4,6 < 7	заряд –
глобулин	ИЭТ = 5,4 < 7	заряд –
глиадин	ИЭТ = 9,8 > 7	заряд +.

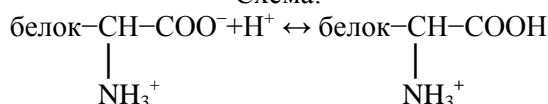
Таким образом, при электрофорезе казеин и глобулин будут двигаться к аноду, а глиадин – к катоду.

Пример 3. Получен золь гемоглобина в буферном растворе с рН 3,5. Определить, какой заряд будут иметь частицы гемоглобина, если его изоэлектрическая точка находится при рН 6,7.

Решение. При величинах рН, больших, чем величина ИЭТ, молекула белка заряжена отрицательно, а при величинах рН, меньших, чем ИЭТ, – положительно. Значит, при рН 6,7 будем иметь избыток H^+ :

ИЭТ = 6,7 > 3,5 заряд +

Схема:



Таким образом, при электрофорезе белок будет двигаться к катоду.



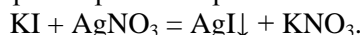
Пример 4. Определить знак заряда белка с изоэлектрической точкой (ИЭТ = 7,8), если белок помещен в раствор с концентрацией ионов водорода 10^{-5} моль/дм³.

Решение. Для определения знака заряда белка необходимо сравнить рН раствора с рН в изоэлектрической точке. Если рН раствора меньше рН в ИЭТ, то белок заряжен положительно. Если рН раствора больше рН в ИЭТ, то белок заряжен отрицательно.

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

Пример 5. Золь иодида серебра(I) получен смешиванием 25 см³ 0,008 М раствора KI и 18 см³ 0,01 М раствора AgNO₃. Написать строение мицеллы, определить знак заряда гранулы. Определить, какой электролит – Ca(NO₂)₂ или Na₂SO₄ – имеет меньшее значение порога коагуляции.

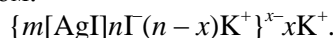
Решение. Уравнение взаимодействия растворов электролитов имеет следующий вид:



В осадок выпадает вещество AgI, следовательно, оно является ядром коллоидной частицы и заключается в квадратные скобки. Ядро адсорбирует на своей поверхности те ионы электролита, находящегося в избытке, которые способны достраивать кристаллическую решетку ядра. Эти ионы называют потенциалопределяющими, их записывают сразу после ядра, и они входят в адсорбционный слой. В нашем случае в избытке находится иодид калия KI, что следует из сравнения химического количества взятых электролитов:

$$n(KI) = 25 \cdot 0,008 = 0,2 \text{ моль} > n(AgNO_3) = 18 \cdot 0,01 = 0,18 \text{ моль}.$$

При диссоциации KI образуются ионы K⁺ и I⁻, но достраивать кристаллическую решетку AgI могут только ионы I⁻, значит, иодид-ионы будут потенциалопределяющими ионами. Ионы K⁺, имеющие противоположный знак, являются противоионами. Часть противоионов ($n - x$) располагается в адсорбционном слое, а оставшаяся часть (x) – в диффузном. Ядро и адсорбционный слой образуют заряженную коллоидную частицу, которую также называют гранулой. Гранула заключается в фигурные скобки. Гранула будет заряжена отрицательно. Мицелла состоит из гранулы и диффузного слоя. Мицелла электронеутральна. Строение мицеллы будет записано следующим образом:



Так как гранула заряжена отрицательно, по правилу Шульце – Гарди коагуляция будет вызвана положительно заряженными ионами Ca²⁺ и Na⁺, а большей коагулирующей способностью обладает Ca²⁺, следовательно, наименьший порог коагуляции имеет Ca(NO₂)₂.



Лекция № 9 Химическая термодинамика. Основы биоэнергетики

План.

1. Основные понятия термодинамики: система; гомогенные и гетерогенные системы; открытые, закрытые и изолированные системы.
2. Внутренняя энергия системы, энтальпия. Первый закон термодинамики.
3. Тепловой эффект реакции, термохимические уравнения. Экзо- и эндотермические реакции. Стандартная энтальпия образования и сгорания веществ.
4. Закон Гесса и его следствие.
5. Энтропия – как мера неупорядоченности системы. Второй закон термодинамики.
6. Свободная энергия Гиббса. Третий закон термодинамики. Экзэргонические и эндэргонические процессы.
7. Биохимические аспекты основных принципов термодинамики. Сопряженные реакции.
8. Понятие о гомеостазе.

1. Основные понятия термодинамики

Термодинамика изучает законы, которые описывают энергетические превращения, сопровождающие физические, химические и биологические процессы. Одним из основных понятий в термодинамике является система.

Системой называют тело или группу взаимодействующих тел, фактически или мысленно выделяемых из окружающей среды.

Классификация систем и их характеристики. В зависимости от однородности различают гомогенные и гетерогенные системы.

Гомогенная система - это однородная система, в которой нет частей, различающихся по свойствам и разделенных поверхностями раздела. Гомогенными системами являются, например, воздух, вода, истинные растворы.

Гетерогенная система - это разнородная система, состоящая из двух или более частей, отличающихся по свойствам, между которыми есть поверхность раздела, где свойства системы резко меняются. Гетерогенными системами являются, например, молоко, цельная кровь, смеси воды и льда, воды и масла. Для гетерогенных систем часто используют понятие "фаза". В этих случаях фаза рассматривается как часть гетерогенной системы, которая имеет одинаковые свойства и ограничена границей раздела. Например, в молоке имеются три фазы: водная фаза, представляющая собой водный раствор солей, углеводов, белков и других веществ, в которой распределены две другие фазы: мелкие капельки жидких жиров и маленькие частички твердых жиров. Существующие на Земле живые системы - гетерогенные. Они всегда отделены от окружающей среды оболочкой, и, кроме того, внутри каждой живой клетки имеется множество различных мембран - границ между ее частями.

В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают системы изолированные, закрытые и открытые.

Изолированная система характеризуется отсутствием обмена энергией и веществом с окружающей средой.

Закрытая система обменивается с окружающей средой энергией, а обмен веществом исключен.

Открытая система обменивается с окружающей средой энергией и веществом, а следовательно, и информацией. Живой организм представляет собой открытую систему, жизнедеятельность которой невозможна без постоянного обмена веществом, энергией и информацией с окружающей средой. Абсолютно изолированных систем в природе нет.

В термодинамике принято различать три состояния системы: равновесное, стационарное и переходное.

Термодинамическое равновесное состояние системы характеризуется постоянством всех свойств во времени в любой точке системы и отсутствием потоков вещества и энергии в системе. Термодинамическое равновесное состояние - это прежде всего устойчивое состояние системы. Для выведения системы из этого состояния необходим обмен энергией или веществом между системой и окружающей средой. Важно различать состояния термодинамического равновесия и химического равновесия; последнее всегда имеет динамический характер, так как достигается в результате выравнивания скоростей обратимых процессов.



Стационарное состояние системы характеризуется постоянством свойств во времени, которое поддерживается за счет непрерывного обмена веществом, энергией и информацией между системой и окружающей средой.

Для живого организма характерно стационарное состояние, а не равновесное, означающее для него смерть, так как прекращаются потоки вещества, энергии и информации между организмом и окружающей средой, обеспечивающие его жизнедеятельность.

Когда система переходит из одного равновесного или стационарного состояния в другое, то она находится в переходном состоянии. Переходное состояние характеризуется изменением свойств системы во времени.

Состояние системы характеризуется определенной совокупностью физических и химических величин, которые называются параметрами системы. Параметрами являются: масса (m), количество вещества (число молей n), объем (V), температура (t), давление (p), концентрация (c). Значение параметра можно измерять непосредственно. Параметры системы разделяют на экстенсивные и интенсивные.

Экстенсивные параметры - параметры, значения которых пропорциональны числу частиц в системе (масса, объем, количество вещества).

Интенсивные параметры - параметры, значения которых не зависят от числа частиц в системе (температура, давление, концентрация).

Различие экстенсивных и интенсивных параметров четко проявляется при взаимодействии систем, когда значения экстенсивных параметров суммируются, а интенсивных - усредняются.

Наряду с параметрами для характеристики состояния системы используют функции состояния. Их значения рассчитывают по соответствующим формулам исходя из значений параметров, описывающих данное состояние системы. Такой величиной является, например, энергия. *Функции состояния системы - всегда экстенсивные величины.*

Значения параметров и функций состояния системы определяются только состоянием системы. Поэтому при переходе системы из одного состояния в другое изменение этих величин, т. е. Δ , не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы, т. е. их значениями в этих двух состояниях.

Переход системы из одного состояния в другое является процессом.

Процесс - это переход системы из одного состояния в другое, сопровождающийся необратимым или обратимым изменением хотя бы одного параметра, характеризующего данную систему.

В термодинамике изменение (Δ) параметра или функции состояния системы в результате процесса вычисляют как разность их значений, характеризующих конечное и начальное состояние системы.

В отличие от состояния системы, которое характеризуется значением параметра или функции состояния, характеристикой процесса является их изменение или постоянство, т. е. значение D .

Процессы разделяют в зависимости от изменения параметров системы на изотермические, изобарические, изохорические:

изотермический процесс	$T = \text{const}, \Delta T = 0$
изобарический процесс	$p = \text{const}, \Delta p = 0$
изохорический процесс	$V = \text{const}, \Delta V = 0$

Для описания движения материи в живых организмах, по мнению автора, необходимо знать три величины: энергию, энтропию и информацию.

Энергия (E) - количественная мера интенсивности различных форм перемещения и взаимодействия частиц в системе, включая перемещение системы в целом и ее взаимодействие с окружающей средой. Энергия имеет размерность кДж/моль.

В зависимости от формы движения различают тепловую, электрическую, химическую, ядерную и другие виды энергии. Термодинамика рассматривает превращение тепловой энергии в другие виды - механическую, химическую, электрическую и т. д. Движение материи включает перемещение частиц, которое характеризуется кинетической энергией ($E_{\text{кин}}$), и взаимодействие частиц, которое характеризуется потенциальной энергией ($E_{\text{пот}}$).

2. Внутренняя энергия системы, энтальпия. Первый закон термодинамики.



Для описания энергетического состояния системы используется ее функция состояния - внутренняя энергия (U , кДж/моль).

Внутренняя энергия представляет собой полную энергию системы, которая равна сумме потенциальной и кинетической энергии всех частиц этой системы, в том числе на молекулярном, атомном и субатомном уровнях: $U = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$.

Внутренняя энергия включает потенциальную энергию, обусловленную положением системы в пространстве, и кинетическую энергию движения всей системы в целом.

Внутренняя энергия - функция состояния, абсолютное значение которой определить невозможно, так как любая термодинамическая система материальна, а материя - с точки зрения ее строения - неисчерпаема. Экспериментально можно определить изменение внутренней энергии при взаимодействии системы с окружающей средой. При этом взаимодействии обмен энергией может осуществляться в виде работы и теплоты.

Работа - энергетическая мера направленных форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой.

Работа (A) в термодинамике считается положительной, когда она совершается системой против внешних сил окружающей среды, при этом внутренняя энергия системы уменьшается.

Теплота - энергетическая мера хаотических форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой. В термодинамике теплота (Q) считается положительной, если она сообщается системе из окружающей среды, при этом внутренняя энергия системы увеличивается.

Работа и теплота не являются свойствами системы, а характеризуют процесс обмена энергией системы с окружающей средой, поэтому их величины зависят от пути процесса, по которому система перешла из одного состояния в другое. Термины "работа" и "теплота" означают как сам процесс передачи энергии, так и величину передаваемой при этом энергии.

Первое начало (или первый закон) термодинамики и есть закон сохранения энергии. Этот закон выполняется во всех явлениях природы и подтверждается всем опытом человечества. Ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом. Закон сохранения энергии подтверждает положение диалектического материализма о вечности и неуничтожаемости движения, поскольку энергия, есть мера движения при его превращениях из одной формы в другую.

Термодинамика рассматривает преимущественно две формы, в виде которых совершается превращение энергии - теплоту и работу. Поэтому первое начало термодинамики и устанавливает соотношение между тепловой энергией (Q) и работой (A) при изменении общей энергии системы (ΔU). Изменение общей энергии системы выражается уравнением $\Delta U = U_2 + U_1$. Из постоянства запаса внутренней энергии изолированной системы непосредственно вытекает: в любом процессе изменение внутренней энергии какой-нибудь системы равно разности между количеством сообщенной системе теплоты и количеством работы, совершенной системой: $\Delta U = Q - A$. Первое начало термодинамики имеет несколько формулировок, однако все они выражают одну и ту же суть: неуничтожаемость и эквивалентность энергии при взаимных переходах различных видов ее друг в друга:

В изолированной системе сумма всех видов энергии есть величина постоянная.

Уравнение $Q = \Delta U + A$ является математическим выражением первого начала термодинамики, которое в данном случае имеет следующую формулировку: *подведенное к системе тепло Q идет на увеличение внутренней энергии системы ΔU и на совершение внешней работы A .*

Если изменение, претерпеваемое системой, бесконечно мало, то уравнение первого начала термодинамики можно записать в следующем виде: $\delta Q = dU + \delta A$, где δQ - бесконечно малое количество теплоты (элементарная теплота), поглощаемое системой, dU - бесконечно малое приращение внутренней энергии системы, δA - бесконечно малая работа (элементарная работа), совершаемая системой в том же процессе.

При переходе системы из одного состояния в другое внутренняя энергия в одних случаях увеличивается, в других - уменьшается. В соответствии с этим изменение внутренней энергии ΔU имеет положительный знак или отрицательный. При пользовании уравнением первого начала термодинамики необходимо, чтобы все величины, входящие в это уравнение, были выражены в одних и тех же единицах энергии; чаще всего их выражают в джоулях.

Система может переходить из одного состояния в другое различными путями. Но в соответствии с законом сохранения энергии изменение внутренней энергии ΔU системы не зависит от пути перехода: оно оди-



наково во всех случаях, если одинаковы начальное и конечное состояние системы. Количество же теплоты и количество работы A зависят от этого пути. Однако, как бы ни менялись значения Q и A при разных путях перехода системы из одного состояния в другое, их алгебраическая сумма всегда одинакова, если только одинаковы начальное и конечное состояния системы.

Первое начало термодинамики имеет огромное философское значение. Утверждая неуничтожаемость энергии, оно тем самым обосновывает и неуничтожаемость материи, поскольку энергия без материи существовать не может. Во всех процессах превращения материи неразрывно связаны с превращением энергии.

4. Закон Гесса и его следствие.

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

В 1836 г. Г. И. Гесс установил закон термохимии: тепловой эффект химических реакций зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому реакция протекает. Этот закон также является частным случаем первого начала термодинамики применительно к химическим реакциям, протекающим в изохорных или изобарных условиях. Так, CO_2 можно получить непосредственно, сжигая углерод в кислороде, или же сначала сжигать его до CO , а затем уже до углекислого газа. Суммарные тепловые эффекты в обоих случаях равны.

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

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

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

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

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

Закон Лавуазье-Лапласа является частным случаем закона сохранения энергии и имеет большое практическое применение. Он выполняется при образовании химических соединений из более сложных веществ. Например, теплота образования 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.

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.

5. Энтропия – как мера неупорядоченности системы.

Второй закон термодинамики.

Наряду с энергией для характеристики движения частиц в термодинамике используется еще одна функция состояния – энтропия.

Энтропия (S) - термодинамическая функция, характеризующая меру неупорядоченности системы, т. е. неоднородности расположения и движения ее частиц. Изменение энтропии системы в условиях термодинамически обратимого процесса равно отношению передаваемой теплоты к абсолютной температуре, при которой осуществляется данный процесс:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}.$$



Энтропия имеет размерность Дж/(моль • К). Энтропия является экстенсивным свойством системы, поэтому изменение энтропии системы в результате какого-либо процесса равно разности энтропии конечного и начального состояний системы, независимо от пути процесса: $\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}}$

Описание движения материи невозможно без таких термодинамических характеристик, как энергия и энтропия. Если энергия количественно характеризует интенсивность движения и взаимодействия частиц в системе, то энтропия - мера неупорядоченности системы, т. е. расположения и движения ее частиц. Изменение энтропии (ΔS) в процессе превращения энергии из одного вида в другой характеризует величину рассеяния энергии при этом процессе. Чем больше ΔS в процессе превращения энергии из одного вида в другой, тем меньше коэффициент полезного действия (КПД) этого процесса. Именно этим объясняется низкий КПД при превращении тепловой энергии в электрическую (теоретический КПД $\approx 40\%$). В то же время в гальваническом элементе, где химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую, КПД может достигать 98%. В первом случае хаотические формы движения частиц необходимо превратить в направленное движение, т. е. имеем сильное изменение энтропии. Во втором случае направленное движение электронов и ионов, сопровождающее химическую реакцию, превращается в направленное движение заряженных частиц, т. е. упорядоченность движения частиц сохраняется, и поэтому изменение их энтропии незначительно, а, следовательно, и рассеяние энергии незначительно.

Для полной характеристики движения частиц в системе наряду с энергией и энтропией автор считает необходимой еще одну функцию состояния - информацию.

Информация (I) - мера организованности системы, т. е. упорядоченности расположения и движения ее частиц. Информация выражается в битах, причем 1 бит информации эквивалентен 10-23 Дж/К, т. е. является очень малой термодинамической величиной. Энтропия и информация являются статистическими характеристиками движения, описывающими его с противоположных сторон. Это видно из взаимосвязи этих величин с соответствующими вероятностями данного состояния:

$$S = k \ln W \quad I = -k \ln w = k \ln \frac{1}{w}$$

где W - термодинамическая вероятность, равная числу возможных состояний системы при заданных значениях энергии, объема и числа частиц (W - очень большая величина); w - математическая вероятность данного информационного состояния системы (w - очень малая величина); k - постоянная Больцмана Дж/(моль • К)

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314}{6.02 \cdot 10^{23}} = 1.36 \cdot 10^{-23}$$

Видимая эквивалентность информации и энтропии подобна эквивалентности массы и энергии по закону Эйнштейна: $E = mc^2$.

Для самоорганизующихся систем наряду с законами сохранения массы, электрического заряда, энергии имеет место еще один закон сохранения:

$$I + S = \text{const}$$

При этом, конечно, обе величины измеряются в одинаковых единицах, а значение их суммы зависит от типа системы. Это соотношение означает, что энтропия есть мера недостатка информации. При возрастании I убывает S и наоборот. Физический смысл этого закона: за полученную информацию система платит уменьшением своей энтропии, поэтому получение системой любой информации всегда связано с возрастанием энтропии в окружающей среде. Живые организмы - это высокоупорядоченные системы, содержащие колоссальное количество информации и, соответственно, обедненные энтропией. Понятие "информация системы" тесно связано с ее структурой, поэтому целесообразно для характеристики соответствующих систем (нуклеиновые кислоты, белки, водные системы) использовать термин "структурно-информационные свойства".

Одним из важных аспектов термодинамики является формулировка условий самопроизвольности протекания любых процессов. Самопроизвольным, или спонтанным, является процесс, который совершается в системе без затраты работы извне и который уменьшает работоспособность системы после своего завершения.



Следовательно, самопроизвольно система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое. На основе первого закона термодинамики можно сформулировать один из важных принципов самопроизвольности протекания процессов в системе, заключающийся в стремлении системы к минимуму энергии за счет выделения энергии в окружающую среду. Этот энергетический принцип особенно важен для простых систем, которые можно рассматривать как единую частицу. Например, капля дождя всегда самопроизвольно падает вниз, уменьшая при этом свою потенциальную энергию.

Эту каплю воды в то же время необходимо рассматривать как совокупность очень большого числа молекул, когда происходит процесс ее испарения, протекающий самопроизвольно, несмотря на то, что он эндотермический (требует поступления энергии из окружающей среды). Следовательно, для описания условий протекания самопроизвольных процессов одного энергетического принципа недостаточно, особенно в системах, состоящих из большого числа частиц. Главное изменение, которое происходит при испарении капли, заключается в переходе системы из жидкого состояния (с частично упорядоченным состоянием частиц) в парообразное, в котором частицы не упорядочены. Таким образом, для описания движения в системах, содержащих большое число частиц, необходимо учитывать неупорядоченность расположения и движения этих частиц, т. е. энтропию системы.

Значение энтропии системы как меры ее неупорядоченности зависит от агрегатного состояния и природы вещества, температуры, давления и сложности системы.

Энтропия вещества в газообразном состоянии больше, чем энтропия его в жидком состоянии, а последняя больше энтропии этого вещества в твердом состоянии:

$$S_{г} > S_{ж} > S_{тв}$$

Энтропия простых веществ зависит от их аллотропной формы:

$$S(C_{\text{графит}}) > S(C_{\text{алмаз}}) \quad S(O_2) > S(O_3)$$

Энтропия системы при повышении температуры возрастает, так как увеличивается неупорядоченность движения частиц:

$$\text{если } T_1 > T_2, \text{ то } S_1 > S_2$$

Энтропия системы при повышении давления уменьшается, так как снижается неупорядоченность движения частиц:

$$\text{если } p_1 > p_2, \text{ то } S_1 < S_2$$

Энтропия системы с увеличением ее сложности повышается, так как возрастает число видов частиц и вариантов их расположения.

Для энергетической характеристики вещества при стандартных условиях, наряду со стандартной энтальпией, используют стандартную энтропию вещества S° . В отличие от стандартной энтальпии, стандартная энтропия простых веществ не равна нулю. Энтропия всех веществ всегда больше нуля. В случае идеально упорядоченного кристалла при температуре 0 К его энтропия $S = 0$. Это дает естественную нулевую точку отсчета для значений энтропии (отсутствующую для ранее рассмотренных функций состояния U и H) и позволяет измерить или теоретически рассчитать абсолютные значения энтропии. Поэтому перед символом энтропии вещества не ставят знак дельта (Δ). Значения энтропии для стандартных состояний веществ приведены в справочниках термодинамических величин.

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

$$\Delta S^\circ_p = \sum \nu_j S^\circ_j(Y_j) - \sum \nu_i S^\circ_i(X_i)$$

Второй закон (второе начало) термодинамики определяет направленность и пределы протекания самопроизвольных процессов, в том числе и биохимических. Сначала рассмотрим изолированную систему, где исключен обмен энергией и веществом. Допустим, что в изолированной системе находятся два любых газа, например гелий и аргон, которые не взаимодействуют между собой и не перемешаны. Естественно, эти два газа будут самопроизвольно и необратимо смешиваться, а все свойства системы останутся без изменения, за исключением ее энтропии. В исходном состоянии системы, когда газы еще не смешались, ее энтропия $S_{\text{нач}}$ меньше, чем энтропия $S_{\text{кон}}$ состояния после смешивания газов, характеризующегося неупорядоченностью расположения и движения молекул газов. Следовательно, в результате самопроизвольного необратимого процесса в изолированной системе ее энтропия возросла: $\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} > 0$.



На основе этого сформулирован второй закон термодинамики для изолированных систем.

В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие необратимые процессы, при которых энтропия системы возрастает, т. е. $\Delta S > 0$.

Для неизолированных систем нужно учитывать не только изменение энтропии, но и изменение энергии. Поэтому необходимо рассматривать две тенденции, определяющие направление самопроизвольно протекающих процессов:

- 1) стремление системы к достижению минимума энергии;
- 2) стремление системы к максимуму энтропии, т. е. к неупорядоченности.

Все процессы, при которых энергия в системе уменьшается, а энтропия возрастает, протекают самопроизвольно. Самопроизвольность других процессов зависит от того, какая из этих двух тенденций - энергетическая или энтропийная - окажется более эффективной, какая из этих противоборствующих тенденций получит перевес над другой. В этом проявляется противоречивость материального мира.

6. Свободная энергия Гиббса. Третий закон термодинамики. Экзергонические и эндэргонические процессы.

Для однозначной формулировки условие протекания самопроизвольных процессов в любых системах необходимо ввести еще одну термодинамическую функцию, которая характеризовала бы одновременно и энергетику, и неупорядоченность данных систем. Впервые такую термодинамическую функцию ввел Д. У. Гиббс, и в память об этом выдающемся американском ученом ее назвали энергией Гиббса.

Биохимические реакции обычно происходят при изобарно-изотермических условиях. В этих условиях энергетическое состояние системы характеризуется энтальпией, а мерой неупорядоченности системы будет произведение ее энтропии и температуры. Функцией, учитывающей обе эти характеристики и противоположность в тенденции их изменения при самопроизвольных процессах, является энергия Гиббса G:

$$G = H - TS$$

Энергия Гиббса является обобщенной термодинамической функцией состояния системы, учитывающей энергетику и неупорядоченность системы при изобарно-изотермических условиях. Энергию Гиббса называют также изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией.

Подобно другим термодинамическим параметрам и функциям, характеризующим состояние системы, изменение энергии Гиббса в результате любого процесса определяется только конечным и начальным состоянием системы, независимо от пути процесса: $\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}}$

Для полной энергетической характеристики вещества при стандартных условиях используют стандартную энергию Гиббса образования вещества ΔG° , значение которой дано в справочной литературе. Для простых веществ в термодинамически устойчивой форме стандартная энергия Гиббса их образования условно принята равной нулю. Изменение энергии Гиббса в результате химической реакции при стандартных условиях вычисляют по уравнению:

$$\Delta G_p^\circ = \sum v_j \Delta G_j^\circ(Y_j) - \sum v_i \Delta G_i^\circ(X_i)$$

где $\Delta G_p^\circ(Y_j)$, $\Delta G_p^\circ(X_i)$ - стандартные энергии Гиббса продуктов реакции Y_j и исходных веществ X_i ; v_j и v_i - соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Изменение энергии Гиббса для биохимических процессов в условиях, отличных от стандартных, можно рассчитать на основе экспериментальных значений ΔH и ΔS для этих процессов по уравнению:

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

где ΔH - характеризует полное изменение энергии системы при p , $T = \text{const}$ и отражает стремление системы к минимуму энергии; $T\Delta S$ - характеризует ту часть энергии, которую нельзя превратить в работу, и отражает стремление системы к максимуму неупорядоченности; ΔG - характеризует ту часть энергии, которую можно превратить в работу, и является термодинамическим критерием возможности самопроизвольного протекания любых процессов при p , $T = \text{const}$.

Третий закон термодинамики для любых систем формулируется следующим образом:

В системе при постоянной температуре и давлении самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, в результате которых энергия Гиббса уменьшается, т. е. $\Delta G_{\text{кон}} < \Delta G_{\text{нач}}$, или $\Delta G < 0$.



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

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

7. Биохимические аспекты основных принципов термодинамики. Сопряженные реакции

Главная особенность протекания обратимых биохимических реакций заключается в стремлении достичь динамического равновесия, так как это состояние возникает и поддерживается вследствие протекания реакций в двух противоположных направлениях с одинаковыми скоростями $v = v$. Такое состояние называется химическим равновесием. Рассмотрим, как изменяется энергия Гиббса системы, в которой устанавливается химическое равновесие. В этом случае изменение энергии Гиббса в системе характеризуется наличием минимума, который соответствует состоянию химического равновесия. К этому равновесному состоянию возможен подход как со стороны исходных веществ ($\Delta G < 0$), так и со стороны продуктов реакции ($\Delta G < 0$).

Таким образом, в случае протекания обратимых реакций система самопроизвольно приходит к состоянию химического равновесия, из которого она без внешнего воздействия не может выйти, поскольку это требует увеличения энергии Гиббса.

Химическое и биохимическое равновесное состояние системы характеризуется:

- 1) равенством скоростей прямой и обратной реакций ($v = v$);
- 2) энергетической выгодностью ($G = \min$);
- 3) отсутствием изменений величин параметров и функций состояния системы: концентрации реагентов ($\Delta c_i = 0$), энтальпии ($\Delta H = 0$), энтропии ($\Delta S = 0$) и энергии Гиббса ($\Delta G = 0$).

Поскольку в состоянии химического равновесия система достигает минимально возможного значения энергии Гиббса, то реакция, которая приводит в данных условиях к состоянию равновесия, всегда протекает самопроизвольно. Благодаря этой особенности обратимых процессов большинство биохимических реакций, протекающих в организме, обратимы.

Другая особенность биохимических процессов, протекающих в организме, заключается в их многостадийности, так как вероятность обратимого протекания отдельной стадии значительно выше, чем всего процесса в целом. Это объясняется тем, что разница между величинами $G_{\text{нач}}$ и $G_{\text{кон}}$ для каждой отдельной стадии обычно невелика ($|\Delta G_p| \leq 10$ кДж/моль). Обратимость отдельных стадий биохимических процессов позволяет живому организму легко регулировать синтез тех или иных соединений в зависимости от потребности и тем самым поддерживать стационарное состояние.

Стационарное состояние для живого организма характеризуется постоянством его термодинамических величин и неизменностью во времени скоростей поступления и удаления веществ и энергии. Несмотря на постоянство термодинамических величин, они не имеют равновесных значений в этом состоянии. Биологическое развитие организма возможно только в системе, находящейся в стационарном состоянии, но далеком от равновесия. Именно стационарное неравновесное состояние живой материи позволяет ей оптимизировать свои характеристики и эволюционировать во времени.

Термодинамическая особенность стационарного состояния открытых систем впервые сформулирована И. Р. Пригожиным (1946).

В открытой системе в стационарном состоянии прирост энтропии в единицу времени $\Delta S/\Delta t$ принимает минимальное положительное значение для данных условий, т. е. $\Delta S/\Delta t \rightarrow \min$.

Поскольку энтропия является мерой деградации, или рассеяния энергии, принцип Пригожина приводит к важнейшему заключению: при стационарном состоянии рассеяние энергии Гиббса открытой системой оказывается минимальным.

8. Понятие о гомеостазе



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

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

В формировании и поддержании состояния гомеостаза большую роль играет обратимость большинства биохимических процессов. Эти процессы всегда протекают самопроизвольно в направлении достижения равновесия, но, как правило, в организме они его не достигают, а только приводят к достижению необходимого соотношения между конечными и исходными продуктами реакции, протекающей самопроизвольно при данных условиях. Это происходит или за счет использования продуктов реакции, протекающей самопроизвольно, в других процессах, или за счет изменения условий в данной системе. Так, система, приближающаяся к химическому равновесию, переносится организмом в другие условия, при которых к состоянию химического равновесия приводит обратная реакция.

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

Основные положения, следующие из законов термодинамики:

- развитие системы происходит под влиянием двух тенденций - стремления к минимуму энергии и к максимуму энтропии;
- экзэргонические реакции в организме протекают самопроизвольно, так как $\Delta G_p < 0$;
- эндэргонические реакции требуют подвода энергии, так как $\Delta G_p > 0$;
- состояние равновесия в обратимых процессах с позиции термодинамики характеризуется $\Delta G = 0$ и является энергетически самым выгодным, так как $G = \min$;
- биологические системы в стационарном состоянии характеризуются $\Delta S/\Delta \tau \rightarrow \min$, а в соответствии с законом сохранения $S + I = \text{const}$ для живых систем должна быть справедлива закономерность $\Delta I/\Delta \tau \rightarrow \max$ (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.