

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Шебзухова Татьяна Александровна

Должность: Директор Пятигорского института (филиал) Северо-Кавказского
федерального университета

Дата подписания: 22.05.2024 11:20:16

Уникальный программный ключ:

d74ce93cd40e39275c3ba2f58486412a23e109

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования**

«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Пятигорский институт (филиал) СКФУ

Колледж Пятигорского института (филиал) СКФУ

ЕН.01 Химия

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

Специальности СПО

43.02.15 Поварское и кондитерское дело

Квалификация: Специалист по поварскому и кондитерскому делу

Пятигорск, 2024

Методические указания для практических занятий по ЕН.01 Химия составлены в соответствии с требованиями ФГОС СПО к подготовке выпуска для получения квалификации специалист по поварскому и кондитерскому делу. Предназначены для студентов, обучающихся по специальности 43.02.15 Поварское и кондитерское дело.

Пояснительная записка

Методические указания призваны оказывать помощь студентам в изучении основных понятий, идей, теорий и положений дисциплины, изучаемых в ходе конкретного занятия, способствовать развитию их умений и навыков

Современные требования к учебному процессу ориентируют преподавателя на проверку знаний, умений, навыков через деятельность учащихся.

Задачи работы:

- изучить литературу, нормативную документацию по данной проблеме;
- изучить методические указания для составления практических работ;
- изучить учебную программу, учебный материал по дисциплине.

Выполнение практических работ направлено на:

- обобщение, систематизацию, углубление, закрепление полученных теоретических знаний по конкретным темам изучаемых дисциплин;
- формирование умений применять полученные знания на практике, реализацию единства интеллектуальной и практической деятельности;
- развитие интеллектуальных умений: аналитических, проектировочных; конструктивных и др.;
- выработку при решении поставленных задач таких, как самостоятельность, ответственность, точность, творческая инициатива.

При выполнении практических работ учащиеся овладевают первоначальными умениями и навыками, которые в дальнейшем закрепляются.

Наряду с формированием умений и навыков в процессе выполнения практических работ обобщаются, систематизируются, углубляются и конкретизируются теоретические знания, вырабатывается способность и готовность использовать

Дисциплина «Химия» входит в базовую часть математического и общего естественнонаучного цикла ОПОП СПО по специальности 43.02.15 Поварское и кондитерское дело и изучается в 3-4 семестрах.

Особенностью обучения является неразрывная связь теории и практики по привитию студентам практических навыков.

Особое значение для усвоения содержания модуля и привития практических навыков имеет правильная и четкая организация проведения и выполнения студентами практических работ с требуемой точностью под контролем преподавателя.

Перед началом выполнения каждой работы студенты должны ознакомиться с ее основными положениями, порядком выполнения работы. После выполнения практической работы необходимо произвести обработку результатов испытаний и сделать необходимые выводы.

Целью освоения дисциплины «Химия» являются: формирование у учащихся фундаментальных знаний в области химических дисциплин и выработка практических навыков по применению методов химических исследований при решении теоретических и прикладных задач.

В соответствии с ФГОС СПО студенты должны:

уметь:

- применять основные законы химии для решения задач в области профессиональной деятельности;
- использовать свойства органических веществ, дисперсных и коллоидных систем для оптимизации технологического процесса;

- описывать уравнениями химических реакций процессы, лежащие в основе производства продовольственных продуктов;
- проводить расчеты по химическим формулам и уравнениям реакции;
- использовать лабораторную посуду и оборудование;
- выбирать метод и ход химического анализа, подбирать реактивы и аппаратуру;
- проводить качественные реакции на неорганические вещества и ионы, отдельные классы органических соединений;
- выполнять количественные расчеты состава вещества по результатам измерений;
- соблюдать правила техники безопасности при работе в химической лаборатории.

знать:

- основные понятия и законы химии; теоретические основы органической, физической, коллоидной химии;
- понятие химической кинетики и катализа; классификацию химических реакций и закономерности их протекания;
- обратимые и необратимые химические реакции, химическое равновесие, смещение химического равновесия под действием различных факторов;
- окислительно-восстановительные реакции, реакции ионного обмена;
- гидролиз солей, диссоциацию электролитов в водных растворах, понятие о сильных и слабых электролитах;
- тепловой эффект химических реакций, термохимические уравнения;
- характеристики различных классов органических веществ, входящих в состав сырья и готовой пищевой продукции;
- свойства растворов и коллоидных систем высокомолекулярных соединений;
- дисперсные и коллоидные системы пищевых продуктов;
- роль и характеристики поверхностных явлений в природных и технологических процессах;
- основы аналитической химии; основные методы классического количественного и физико-химического анализа;
- назначение и правила использования лабораторного оборудования и аппаратуры;
- методы и технику выполнения химических анализов;
- приемы безопасной работы в химической лаборатории.

Практическая работа № 1.

Тема занятия: Основные понятия и законы химии. Закон эквивалентов. Газовые законы

Цель: познакомиться с понятиями: количество вещества, моль, молярная масса, эквивалент, молярная масса эквивалента, Основными количественными законами химии: законом постоянства состава, законом эквивалентов, законом кратных отношений, законом Бойля-Мариотта и Гей-Люссака; уравнением Менделеева-Клапейрона, законом Авогадро, законом Дальтона

Вопросы для обсуждения:

1. Количество вещества, моль, молярная масса, эквивалент, молярная масса эквивалента,
2. Основные количественные законы химии: закон постоянства состава, закон эквивалентов, закон кратных отношений.
3. Закон Бойля-Мариотта и Гей-Люссака.
4. Уравнение Менделеева-Клапейрона.
5. Закон Авогадро. Нормальные условия. Плотность одного газа по другому газу. Парциальное давление.
6. Закон Дальтона

Закон эквивалентов

Эквивалент (Э) – это реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять или выделять один ион водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или один электрон в окислительно-восстановительных реакциях. Под «реальной частицей» понимают реально существующие соединения (KOH , H_2SO_4 , H_2O), под «условной» – доли этих реальных частиц ($\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$, $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$). Эквивалент так же, как атом, молекула, ион – безразмерная величина и его состав выражают с помощью химических формул и символов. Количество вещества эквивалентов измеряется в молях. Масса 1 моль эквивалентов называется **молярной массой эквивалентов** ($M_{\text{эк}}$) и выражается в г/моль.

Эквивалент (молярная масса эквивалентов) для одного и того же вещества может иметь различные значения в зависимости от того, в какую реакцию это вещество вступает. Эквивалент и $M_{\text{эк}}$ рассчитываются неодинаково для кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций.

Молярная масса эквивалентов вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции, рассчитывается по формуле:

$$M_{\text{эк}} = \frac{M}{n_e},$$

где M – молярная масса вещества, n_e – число электронов, присоединенных одной молекулой окислителя или отданных одной молекулой восстановителя.

Например, в окислительно-восстановительной реакции горения сероводорода $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ степень окисления серы изменяется от -2 (в H_2S) до $+4$ (в SO_2). Следовательно, молекула H_2S теряет 6 электронов, т. е. одному электрону эквивалентна условная частица $\frac{1}{6}$ молекулы H_2S .

$$\text{Э}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{1}{6}\text{H}_2\text{S}, \text{ а } M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{M_{\text{H}_2\text{S}}}{6} = \frac{34}{6} = 5,6 \text{ г/моль}.$$

У кислорода степень окисления меняется от 0 (в O_2) до -2 (в SO_2) и, так как в его молекуле содержится 2 атома, то число принятых электронов будет равно 4. И, таким образом, одному электрону эквивалентна условная частица $\frac{1}{4}$ молекулы O_2 .

$$\text{Э}(\text{O}_2) = \frac{1}{4}\text{O}_2, \text{ а } M_{\text{эк}}(\text{O}_2) = \frac{M_{\text{O}_2}}{4} = \frac{32}{4} = 8 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса эквивалентов *кислоты* или *основания*, участвующих в *кисотно-основной* реакции, рассчитывается по формуле

$$M_{\text{эк}}(\text{кислоты, основания}) = \frac{M}{n},$$

где M – молярная масса кислоты или основания; n – для *кислот* – это число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл; n – для *оснований* – число гидроксильных групп, замещенных в данной реакции на кислотный остаток.

Например, в кислотно-основной реакции $\text{H}_2\text{S} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ (1) оба иона водорода молекулы H_2S замещаются на металл и, таким образом, одному иону водорода эквивалентна условная частица $\frac{1}{2}$ H_2S . В этом случае

$$\text{Э}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{S}, \text{ а } M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{M_{\text{H}_2\text{S}}}{2} = \frac{34}{2} = 17 \text{ г/моль}.$$

В реакции $\text{H}_2\text{S} + \text{NaOH} = \text{NaHS} + \text{H}_2\text{O}$ (2) в молекуле H_2S на металл замещается только один ион водорода и, следовательно, одному иону H^+ эквивалентна реальная частица – молекула H_2S . В этом случае

$$\text{Э}(\text{H}_2\text{S}) = \text{H}_2\text{S}, \text{ а } M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{M_{\text{H}_2\text{S}}}{1} = \frac{34}{1} = 34 \text{ г/моль}.$$

$\text{Э}(\text{NaOH})$ в реакциях (1) и (2) равен NaOH , так как в обоих случаях на кислотный остаток замещается одна гидроксильная группа. $M_{\text{эк}}(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$.

Молярная масса эквивалентов *соли* в реакциях *обмена* рассчитывается по формуле

$$M_{\text{эк}}(\text{соли}) = \frac{M_{\text{соли}}}{n \cdot |\text{с. о.}|},$$

где M – молярная масса соли; n – число ионов металла, участвующих в реакции от каждой молекулы; $|\text{с. о.}|$ – абсолютное значение степени окисления иона металла (о степени окисления см. стр. 55). Например, от каждой молекулы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в реакции $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} = 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ участвуют два иона алюминия, степень окисления которого $+3$. Отсюда,

$$M_{\text{эк}}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{2 \cdot 3} = \frac{342}{6} = 57 \text{ г/моль}, \quad \text{Э}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] \text{ равен } \frac{1}{6} \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3.$$

Молярная масса эквивалентов *оксида* рассчитывается по формуле

$$M_{\text{эк}}(\text{оксида}) = \frac{M_{\text{оксида}}}{n \cdot |\text{с. о.}|},$$

где M – молярная масса оксида; n – число катионов соответствующего оксиду основания или число анионов соответствующей оксиду кислоты; $|c.o.|$ – абсолютное значение степени окисления катиона или аниона.

В реакции $P_2O_5 + 3CaO = Ca_3(PO_4)_2$ эквивалент P_2O_5 , образующего два трехзарядных

$$\text{аниона } (PO_4)^{3-}, \text{ равен } \frac{1}{6} P_2O_5, \text{ а } M_{\text{эк}}(P_2O_5) = \frac{M_{P_2O_5}}{6} = \frac{142}{6} = 23,7 \text{ г/моль. Эквивалент}$$

$$CaO, \text{ дающего один двухзарядный катион } (Ca^{2+}) \text{ равен } \frac{1}{2} CaO, \text{ а } M_{\text{эк}}(CaO) = \frac{M_{CaO}}{2} = \frac{56}{2} = 28 \text{ г/моль.}$$

Чтобы определить молярную массу эквивалентов *элемента* в соединении, можно воспользоваться формулой

$$M_{\text{эк}}(\text{эл-та}) = \frac{M_A}{|c.o.|},$$

где M_A – молярная масса элемента; $|c.o.|$ – абсолютное значение степени окисления элемента. Например, молярные массы эквивалентов фосфора в соединениях PH_3 , P_2O_3 и P_2O_5 соответственно равны: $31 / 3 = 10,3$ г/моль; $31 / 3 = 10,3$ г/моль; $31 / 5 = 6,2$ г/моль, а эквивалент фосфора в соединениях PH_3 и P_2O_3 равен $\frac{1}{3} P$, в соединении P_2O_5 – $\frac{1}{5} P$.

Нужно также иметь в виду, что молярная масса эквивалентов химического соединения равна сумме молярных масс эквивалентов составляющих его частей.

$$\text{Так, } M_{\text{эк}}(PH_3) = M_{\text{эк}}(P) + M_{\text{эк}}(H) = 10,3 + 1 = 11 \text{ г/моль;}$$

$$M_{\text{эк}}(P_2O_3) = M_{\text{эк}}(P) + M_{\text{эк}}(O) = 10,3 + 8 = 18,3 \text{ г/моль;}$$

$$M_{\text{эк}}(P_2O_5) = M_{\text{эк}}(P) + M_{\text{эк}}(O) = 6,2 + 8 = 14,2 \text{ г/моль.}$$

Закон эквивалентов: массы реагирующих друг с другом веществ прямо пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{эк}}(1)}{M_{\text{эк}}(2)}$$

Поделив массу каждого вещества на молярную массу его эквивалентов, получим число

$$\text{молей эквивалентов } (\nu): \frac{m_1}{M_{\text{эк}}(1)} = \frac{m_2}{M_{\text{эк}}(2)}, \text{ или } \nu_1 = \nu_2.$$

Для реакции $A + B = C + D$ должно выполняться соотношение $\nu_A = \nu_B = \nu_C = \nu_D$, т.е. *число молей эквивалентов участвующих в реакции веществ равны между собой*.

Если одно из реагирующих веществ находится в газообразном состоянии, закон эквивалентов удобно представить в виде

$$\frac{m}{M_{\text{эк}}} = \frac{V_{\text{газа}}}{V_{\text{эк}}(\text{газа})},$$

где $V_{\text{эк}}$ – объем одного моля эквивалентов газа. Для вычисления объема моля эквивалентов газа необходимо знать число молей эквивалентов (ν) в одном моле газа: $\nu =$

$$\frac{M}{M_{\text{эк}}}$$

. Так, $M(H_2) = 2$ г/моль; $M_{\text{эк}}(H_2) = 1$ г/моль. Следовательно, в одном моле молекул водорода H_2 содержится $\nu = 2/1 = 2$ моль эквивалентов водорода. Как известно, моль любого газа при нормальных условиях (н. у.) ($T=273$ К, $p=101,325$ кПа) занимает объем

22,4 л. Значит, моль водорода займет объем 22,4 л, а так как в одном моле водорода содержится 2 моль эквивалентов водорода, то объем одного моля эквивалентов водорода равен $V_{\text{эк}}(\text{H}_2) = 22,4 / 2 = 11,2$ л. Аналогично, $M(\text{O}_2) = 32$ г/моль, $M_{\text{эк}}(\text{O}_2) = 8$ г/моль. В одном моле молекул кислорода O_2 содержится $\nu = 32 / 8 = 4$ моль эквивалентов кислорода. Один моль эквивалентов кислорода занимает объем $V_{\text{эк}}(\text{O}_2) = 22,4 / 4 = 5,6$ л.

Примеры решения задач

Пример 1.1. На восстановление 7,09 г оксида металла со степенью окисления +2 требуется 2,24 л водорода (н. у.). Вычислите молярные массы эквивалентов оксида и металла. Чему равна молярная масса металла?

Решение. Задача решается по закону эквивалентов. Так как одно из реагирующих веществ находится в газообразном состоянии, то удобно воспользоваться формулой

$$\frac{m}{M_{\text{эк}}} = \frac{V_{\text{газа}}}{V_{\text{эк}}(\text{газа})}, \quad \frac{m_{\text{ок}}}{M_{\text{эк}}(\text{ок})} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{эк}}(\text{H}_2)}$$

Напомним, что объем 1 моль эквивалентов водорода равен 11,2 л (н. у.), тогда

$$M_{\text{эк}}(\text{ок}) = \frac{7,09 \cdot 11,2}{2,24} = 35,45 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса эквивалентов химического соединения равна сумме молярных масс эквивалентов составляющих его частей. Оксид – это соединение металла с кислородом, поэтому молярная масса эквивалентов оксида представляет собой сумму $M_{\text{эк}}(\text{оксида}) = M_{\text{эк}}(\text{металла}) + M_{\text{эк}}(\text{кислорода})$.

Отсюда, $M_{\text{эк}}(\text{металла}) = M_{\text{эк}}(\text{оксида}) - M_{\text{эк}}(\text{кислорода}) = 35,45 - 8 = 27,45$ г/моль.

Молярная масса металла определяется из соотношения $M_{\text{эк}}(\text{металла}) = \frac{M_A}{|\text{с. о.}|}$, отсюда $M_A = M_{\text{эк}}(\text{металла}) \cdot |\text{с. о.}| = 27,45 \cdot 2 = 54,9$ г/моль. Таким образом, $M_{\text{эк}}(\text{оксида}) = 35,45$ г/моль; $M_{\text{эк}}(\text{металла}) = 27,45$ г/моль; $M_A(\text{металла}) = 54,9$ г/моль.

Пример 1.2. При взаимодействии кислорода с азотом получено 4 моль эквивалентов оксида азота (IV). Рассчитайте объемы газов, вступивших в реакцию при н. у.

Решение. По закону эквивалентов число молей эквивалентов вступающих в реакцию и образующихся в результате реакции веществ равны между собой, т.е. $\nu(\text{O}_2) = \nu(\text{N}_2) = \nu(\text{NO}_2)$. Так как получено 4 моль эквивалентов оксида азота (IV), то, следовательно, в реакцию вступило 4 моль эквивалентов O_2 и 4 моль эквивалентов N_2 .

Азот изменяет степень окисления от 0 (в N_2) до +4 (в NO_2) и, так как в его молекуле 2 атома, то вместе они отдают 8 электронов, поэтому $M_{\text{эк}}(\text{N}_2) =$

$$\frac{M_{\text{N}_2}}{8} = \frac{28}{8} = 3,5 \text{ г/моль.}$$

Находим объем, занимаемый молем эквивалентов азота (IV):

$$\begin{aligned} & 28 \text{ г/моль } \text{N}_2 - 22,4 \text{ л} \\ & 3,5 \text{ г/моль } \text{N}_2 - x \\ & x = \frac{3,5 \cdot 22,4}{28} = 2,8 \text{ л.} \end{aligned}$$

Так как в реакцию вступило 4 моль эквивалентов N_2 , то их объем составляет $V(\text{N}_2) = 2,8 \cdot 4 = 11,2$ л. Зная, что моль эквивалентов кислорода при н. у. занимает объем 5,6 л,

рассчитываем объем 4 моль эквивалентов O_2 , вступивших в реакцию: $V(O_2) = 5,6 \cdot 4 = 22,4$ л.

Итак, в реакцию вступило 11,2 л азота и 22,4 л кислорода.

Пример 1.3. Определите молярную массу эквивалентов металла, если из 48,15 г его оксида получено 88,65 г его нитрата.

Решение. Учитывая, что $M_{\text{эк}}(\text{оксида}) = M_{\text{эк}}(\text{металла}) + M_{\text{эк}}(\text{кислорода})$, а $M_{\text{эк}}(\text{соли}) = M_{\text{эк}}(\text{металла}) + M_{\text{эк}}(\text{кислотного остатка})$, подставляем соответствующие данные в закон эквивалентов:

$$\frac{48,15}{88,65} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{мет}) + M_{\text{эк}}(O)}{M_{\text{эк}}(\text{мет}) + M_{\text{эк}}(NO_3^-)} ; \quad \frac{48,15}{88,65} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{мет}) + 8}{M_{\text{эк}}(\text{мет}) + 62} ; \quad M_{\text{эк}}(\text{мет}) = 56,2 \text{ г/моль.}$$

Пример 1.4. Вычислите степень окисления хрома в оксиде, содержащем 68,42 % (масс.) этого металла.

Решение. Приняв массу оксида за 100%, находим массовую долю кислорода в оксиде: $100 - 68,42 = 31,58\%$, т.е. на 68,42 частей массы хрома приходится 31,58 частей массы кислорода или на 68,42 г хрома приходится 31,58 г кислорода. Зная, что молярная масса эквивалентов кислорода равна 8 г/моль, определим молярную массу эквивалентов хрома в оксиде по закону эквивалентов:

$$\frac{m_{\text{Cr}}}{M_{\text{эк}}(\text{Cr})} = \frac{m_O}{M_{\text{эк}}(O)} ; \quad M_{\text{эк}}(\text{Cr}) = \frac{m_{\text{Cr}} \cdot M_{\text{эк}}(O)}{m_O} = \frac{68,42 \cdot 8}{31,58} = 17,3 \text{ г/моль.}$$

Степень окисления хрома находим из соотношения

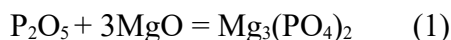
$$M_{\text{эк}}(\text{Cr}) = \frac{M_{\text{Cr}}}{|\text{с. о.}|} , \quad \text{отсюда } |\text{с. о.}| = \frac{M_{\text{Cr}}}{M_{\text{эк}}(\text{Cr})} = \frac{52}{17,3} = 3 .$$

Контрольные вопросы

1. При взаимодействии 6,75 г металла с серой образовалось 18,75 г сульфида. Рассчитайте молярные массы эквивалентов металла и его сульфида. Молярная масса эквивалентов серы равна 16 г/моль. (Ответ: 9 г/моль; 25 г/моль).

2. Вычислите степень окисления золота в соединении состава: 64,9% золота и 35,1% хлора. Молярная масса эквивалентов хлора 35,45 г/моль. (Ответ: 3).

3. Вычислите молярные массы эквивалентов и эквиваленты P_2O_5 в реакциях, идущих по уравнениям:



(Ответ: 23,7 г/моль; 71 г/моль; $\frac{1}{6} P_2O_5$; $\frac{1}{2} P_2O_5$).

4. Сколько молей эквивалентов металла вступило в реакцию с кислотой, если при этом выделилось 5,6 л водорода при нормальных условиях?

(Ответ: 0,5 моль).

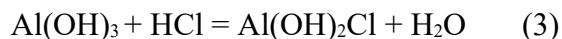
5. На нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты H_3PO_3 израсходовано 1,291 г КОН. Вычислите молярную массу эквивалентов кислоты.

(Ответ: 41 г/моль).

6. Определите молярную массу эквивалентов металла и назовите металл, если 8,34 г его окисляются 0,68 л кислорода (н. у.). Металл окисляется до степени окисления +2. (Ответ: 68,7 г/моль).

7. Вычислите степень окисления свинца в оксиде, в котором на 1 г свинца приходится 0,1544 г кислорода. (Ответ: 4).

8. Вычислите эквивалент и молярную массу эквивалентов $\text{Al}(\text{OH})_3$ в каждой из следующих реакций, выраженных уравнениями:



9. Для получения гидроксида железа (III) смешали растворы, содержащие 0,2 моль эквивалентов щелочи и 0,3 моль эквивалентов хлорида железа (III). Сколько граммов гидроксида железа (III) получилось в результате реакции? (Ответ: 7,13 г).

10. Из 1,3 г гидроксида металла получается 2,85 г его сульфата. Вычислите молярную массу эквивалентов этого металла. (Ответ: 9 г/моль).

11. При взаимодействии 22 г металла с кислотой выделилось при н. у. 8,4 л водорода. Рассчитайте молярную массу эквивалентов металла. Сколько литров кислорода потребуется для окисления этого же количества металла? (Ответ: 29,33 г/моль; 4,2 л.).

12. Вычислите степень окисления мышьяка в соединении его с серой, в котором на 1 г мышьяка приходится 1,07 г серы. Молярная масса эквивалентов серы 16 г/моль. (Ответ: 5).

13. Вычислите эквивалент и молярную массу эквивалентов H_3PO_4 в каждой из следующих реакций, выраженных уравнениями:



14. При взаимодействии водорода и азота получено 6 моль эквивалентов аммиака. Какие объемы водорода и азота вступили при этом в реакцию при нормальных условиях? (Ответ: 67,2 л; 22,4 л.)

15. При пропускании сероводорода через раствор, содержащий 2,98 г хлорида металла, образуется 2,2 г его сульфида. Вычислите молярную массу эквивалентов металла. (Ответ: 39 г/моль).

16. Молярная масса эквивалентов металла равна 56,2 г/моль. Вычислите массовую долю металла в его оксиде. (Ответ: 87,54%).

17. Определите эквивалент и молярную массу эквивалентов азота, кислорода, углерода в соединениях NH_3 , H_2O , CH_4 .

18. Рассчитайте молярную массу эквивалентов металла, если при взаимодействии 7,2 г металла с хлором было получено 28,2 г соли. Молярная масса эквивалентов хлора равна 35,45 г/моль. (Ответ: 12,15 г/моль).

19. Рассчитайте молярную массу эквивалентов воды при реакции ее: а) с металлическим натрием; б) с оксидом натрия. (Ответ: 18 г/моль; 9 г/моль).

20. 0,43 г металла при реакции с кислотой вытеснили при н. у. 123,3 мл водорода. 1,555 г этого же металла вступают во взаимодействие с 1,415 г некоторого неметалла. Рассчитайте молярную массу эквивалентов неметалла. (Ответ: 35,5 г/моль)

Тема 2. Представления о строении атома. Правила распределения электронов по подуровням

Цель: познакомиться с квантовыми числами, электронными конфигурациями

элементов.

Вопросы для обсуждения:

1. Квантовые числа.
2. Электронные конфигурации элементов.
3. Принцип минимальной энергии.
4. Правило В. Клечковского.
5. Принцип запрета Паули.
6. Правило Гунда

Атом – это наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Атом состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов. Заряд ядра атома численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе. Так как атом в целом электронейтрален, то и число электронов, движущихся вокруг ядра атома, равно порядковому номеру. Например, порядковый номер натрия 11. Значит, заряд ядра атома натрия +11. Вокруг ядра размещается 11 электронов с общим отрицательным зарядом –11. Все электроны атома образуют его электронную оболочку, строение которой определяет многие химические свойства элемента.

Электроны имеют двойственную природу: они обладают как свойствами частицы, так и волновыми свойствами. Для движущегося электрона невозможно указать его точное местоположение. Можно лишь определить *вероятность* нахождения электрона в различных частях внутриатомного пространства. *Область пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона*, называется **атомной орбиталью** (АО).

Состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами. **Главное квантовое число n** определяет энергию электрона в атоме и размер АО, т.е. удаленность электрона от ядра. Главное квантовое число n принимает значения целых чисел 1, 2, 3, 4... Совокупность электронов с одинаковым значением n называется **энергетическим уровнем**. Наименьшей энергией обладают электроны первого от ядра энергетического уровня ($n=1$); с увеличением n энергия электрона и его удаленность от ядра возрастает. Состояние атома, когда его электроны находятся на таких энергетических уровнях, что их суммарная энергия является минимальной, называется **основным** или **невозбужденным**. Состояния с более высокими значениями энергии называются **возбужденными**. Энергетические уровни обозначают буквами:

Числовое значение n	1	2	3	4	5	6	7
Буквенное обозначение	K	L	M	N	O	P	Q

Число энергетических уровней в атоме, находящемся в основном состоянии, равно номеру периода, в котором находится элемент.

На одном и том же энергетическом уровне могут находиться атомные орбитали различной формы, отличающиеся друг от друга по энергии. Поэтому энергетические уровни разделяются на подуровни. *Энергию электрона на подуровне и форму атомной орбитали* характеризует **орбитальное квантовое число l** . Значение l зависит от главного квантового числа: l принимает значения от 0 до $(n-1)$, т. е. 0, 1, 2, 3... $(n-1)$. В пределах данного энергетического уровня совокупность электронов, характеризующихся одинаковым значением l , называется **энергетическим подуровнем**. Подуровни обозначают буквами:

Орбитальное квантовое число l	0	1	2	3
Обозначение энергетического подуровня	s	p	d	f

Таким образом, при $l=0, 1, 2, 3$ электроны находятся соответственно на s-, p-, d-, f-подуровнях. Электроны различных подуровней называют s-, p-, d-, f-электронами. В этом

случае говорят также о состояниях s -, p -, d -, f -электронов или s -, p -, d -, f -атомных орбиталях.

Число энергетических подуровней в уровне не должно превышать главное квантовое число n . Так, первый уровень ($n=1$) имеет один подуровень (s), второй уровень ($n=2$) – два подуровня (s и p), третий ($n=3$) – три (s , p , d), четвертый ($n=4$) – четыре (s , p , d , f). В оболочках атомов ныне известных элементов электроны застраивают на каждом уровне не более четырех подуровней. Уровни O ($n=5$), P ($n=6$), Q ($n=7$) содержат по четыре подуровня. При данном значении главного квантового числа n наименьшей энергией обладают электроны s -подуровня, затем p -, d -, f -подуровней.

Каждый подуровень составлен из орбиталей, число которых определяется магнитными квантовым числом m_l . **Магнитное квантовое число m_l** определяет возможные ориентации орбитали в пространстве. Оно связано с орбитальным квантовым числом и может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая ноль. Определенному значению l соответствует $(2l+1)$ возможных значений магнитного квантового числа. Число значений m_l указывает на число атомных орбиталей в подуровне и число возможных направлений, по которым они могут ориентироваться в пространстве.

Для s -подуровня $l=0$ и потому m_l имеет единственное значение: $m_l=0$. Таким образом, на s -подуровне имеется единственная s -орбиталь и она расположена симметрично относительно ядра атома. Для p -подуровня $l=1$ и m_l приобретает три значения: -1 , 0 , 1 , т. е. p -подуровень имеет три p -орбитали и они ориентированы по трем осям координат. d -подуровень с $l=2$ имеет пять значений m_l : -2 , -1 , 0 , 1 , 2 и, следовательно, пять d -орбиталей, которые ориентированы по пяти разным направлениям. f -подуровень с $l=3$ имеет семь значений m_l : -3 , -2 , -1 , 0 , 1 , 2 , 3 , т. е. семь f -орбиталей. Число ориентаций f -орбиталей равно семи.

Условно АО обозначают в виде квадрата (квантовой ячейки) . Соответственно для s -подуровня имеется одна АО, для p -подуровня – три АО, для d -подуровня пять АО, для f -подуровня семь АО.

Таким образом, электроны в атоме располагаются по энергетическим уровням, удаленность которых от ядра характеризуется значением главного квантового числа n ; уровни состоят из подуровней, число которых для каждого уровня не превышает значение n ; в свою очередь подуровень состоит из орбиталей, количество которых задается числом значений магнитного квантового числа m_l . Квантовые числа n , l , m_l характеризуют орбиталь.

Кроме движения вокруг ядра, электрон вращается вокруг собственной оси. Это движение получило название «спин». **Спиновое квантовое число m_s** характеризует два возможных направления вращения электрона вокруг собственной оси (по часовой стрелке или против). Спиновое квантовое число m_s принимает два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Электроны с разными спинами обычно обозначаются противоположно направленными стрелками $\uparrow\downarrow$.

Четыре квантовых числа n , l , m_l , m_s полностью характеризуют состояние электрона в атоме. Согласно **принципу Паули** в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел. Принцип Паули определяет максимальное число электронов на одной орбитали, уровне и подуровне. Так как АО характеризуется тремя квантовыми числами n , l , m_l , электроны данной орбитали могут различаться только спиновым квантовым числом m_s . Но m_s может иметь только два значения $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Следовательно, на одной орбитали может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами $\uparrow\downarrow$. Максимальное число электронов на энергетическом уровне определяется как $2n^2$, а на подуровне – как $2(2l+1)$. Максимальное число электронов, размещающихся на различных уровнях и подуровнях, приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях

Энергетический уровень	Энергетический подуровень	Возможные значения магнитного квантового числа m_l	Число АО		Максимальное число электронов	
			в подуровне	в уровне	на подуровне	на уровне
$K (n=1)$	$s (l=0)$	0	1	1	2	2
$L (n=2)$	$s (l=0)$	0	1	4	2	8
	$p (l=1)$	-1, 0, 1	3		6	
$M (n=3)$	$s (l=0)$	0	1	9	2	18
	$p (l=1)$	-1, 0, 1	3		6	
	$d (l=2)$	-2, -1, 0, 1, 2	5		10	
$N (n=4)$	$s (l=0)$	0	1	16	2	32
	$p (l=1)$	-1, 0, 1	3		6	
	$d (l=2)$	-2, -1, 0, 1, 2	5		10	
	$f (l=3)$	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7		14	

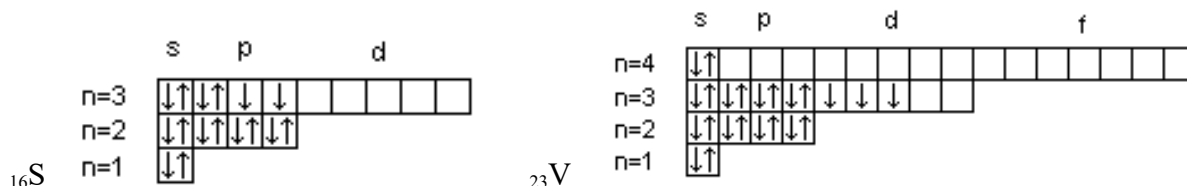
Последовательность заполнения электронами орбиталей осуществляется в соответствии с **принципом минимальной энергии**, согласно которому электроны заполняют орбитали в порядке повышения уровня энергии орбиталей. Очередность орбиталей по энергии определяется **правилом Клечковского**: увеличение энергии и соответственно заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы $(n+l)$, а при равной сумме $(n+l)$ – в порядке возрастания n .

Порядок распределения электронов по энергетическим уровням и подуровням в оболочке атома называется его **электронной конфигурацией**. При записи электронной конфигурации номер уровня (главное квантовое число) обозначают цифрами 1, 2, 3, 4..., подуровень (орбитальное квантовое число) – буквами s, p, d, f . Число электронов в подуровне обозначается цифрой, которая записывается сверху у символа подуровня. Например, электронная конфигурация атома серы имеет вид: ${}_{16}\text{S } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, а ванадия ${}_{23}\text{V } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$.

Химические свойства атомов определяются, в основном, строением наружных энергетических уровней, которые называются **валентными**. Полностью завершённые энергетические уровни в химическом взаимодействии не участвуют. Поэтому часто для краткости записи электронной конфигурации атома их обозначают символом предшествующего благородного газа. Так, для серы: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$; для ванадия: $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$. Одновременно сокращённая запись наглядно выделяет валентные электроны, определяющие химические свойства атомов элемента.

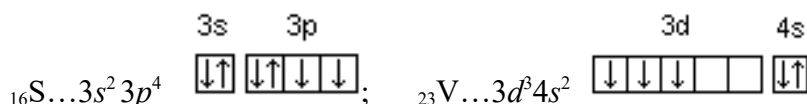
В зависимости от того, какой подуровень в атоме заполняется в последнюю очередь, все химические элементы делятся на 4 электронных семейства: s -, p -, d -, f -элементы. Элементы, у атомов которых в последнюю очередь заполняется s -подуровень внешнего уровня, называются s -элементами. У s -элементов валентными являются s -электроны внешнего энергетического уровня. У p -элементов последним заполняется p -подуровень внешнего уровня. У них валентные электроны расположены на p - и s -подуровнях внешнего уровня. У d -элементов в последнюю очередь заполняется d -подуровень предвнешнего уровня и валентными являются s -электроны внешнего и d -электроны предвнешнего энергетического уровней. У f -элементов последним заполняется f -подуровень третьего снаружи энергетического уровня.

Электронная конфигурация атома может быть изображена также в виде схем размещения электронов в квантовых ячейках, которые являются графическим изображением атомной орбитали. В каждой квантовой ячейке может быть не более двух электронов с противоположно направленными спинами $\uparrow\downarrow$. Порядок размещения электронов в пределах одного подуровня определяется **правилом Хунда**: *в пределах подуровня электроны размещаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным*. Иными словами, орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами.

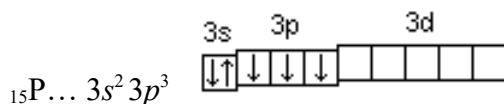


Суммарный спин p -электронов третьего энергетического уровня атома серы равен $\sum ms = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$; d -электронов атома ванадия – $\sum ms = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$.

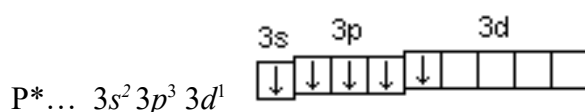
Часто изображают графически не всю электронную формулу, а лишь те подуровни, на которых находятся валентные электроны, например



При графическом изображении электронной конфигурации атома в возбужденном состоянии наряду с заполненными изображают вакантные валентные орбитали. Например, в атоме фосфора на третьем энергетическом уровне имеется одна s -АО, три p -АО и пять d -АО. И электронная конфигурация атома фосфора в основном состоянии имеет вид:



Валентность фосфора, определяемая числом неспаренных электронов, равна 3. При переходе атома в возбужденное состояние происходит распаривание электронов состояния $3s$ и один из электронов с s -подуровня может перейти на d -подуровень:



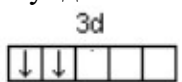
При этом валентность фосфора меняется с трех (PCl_3) в основном состоянии до пяти (PCl_5) в возбужденном состоянии.

Примеры решения задач

Пример 2.1. Запишите электронную конфигурацию атома титана. Сколько свободных d -орбиталей содержится на предвнешнем энергетическом уровне Ti?

Решение. Порядковый номер титана (Ti) в периодической системе 22. Следовательно, положительный заряд ядра равен +22 и столько же электронов в атоме титана. Поскольку титан находится в 4 периоде, электроны располагаются на 4-х энергетических уровнях следующим образом: ^{22}Ti 2e, 8e, 10e, 2e. Запись электронной конфигурации атома титана по уровням и подуровням имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

В соответствии с правилом Хунда электроны на d -подуровне у атома титана располагаются следующим образом:



Очевидно, что на предвнешнем энергетическом уровне атома титана содержится три свободные d -орбитали.

Пример 2.2. Возможно ли наличие в атоме двух электронов с одинаковыми значениями трех квантовых чисел: l , ml , ms ? Приведите примеры.

Решение. Да, возможно, это не противоречит принципу Паули. Два электрона, характеризующиеся одинаковыми значениями трех квантовых чисел l , ml , ms , должны отличаться главным квантовым числом n . Например, в атоме фтора, электронная конфигурация которого $1s^2 2s^2 2p^5$, для электронов $1s^1$ и $2s^1$ квантовые числа будут иметь следующие значения:

Для $1s^1$ $n = 1$, $l = 0$, $ml = 0$, $ms = \frac{1}{2}$.

Для $2s^1$ $n = 2$, $l = 0$, $ml = 0$, $ms = \frac{1}{2}$.

Пример 2.3. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше $5d$ или $6s$; $4f$ или $6p$?

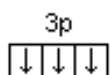
Решение. Последовательность заполнения орбиталей осуществляется в соответствии с правилом Клечковского и определяется суммой $(n+l)$. Для подуровня $5d$ сумма $(n+l)$ равна $(5+2) = 7$, для подуровня $6s$ $(6+0) = 6$. В первую очередь заполняются орбитали с меньшей энергией, следовательно, вначале заполняется $6s$, потом $5d$. Для подуровней $4f$ и $6p$ сумма $(n+l)$ одинакова $(4+3) = 7$ и $(6+1) = 7$. При одинаковом значении суммы $(n+l)$ раньше заполняется подуровень с меньшим n , следовательно, $4f$.

Пример 2.4. Запишите электронную конфигурацию ионов Fe^{3+} и S^{2-} .

Решение. Электронная конфигурация атома железа ${}_{26}\text{Fe}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Если атом железа отдаст три электрона, он превратится в ион: $\text{Fe}^0 - 3e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. В первую очередь атом отдает электроны с более высокого энергетического уровня и подуровня. Электронная конфигурация ионов Fe^{3+} имеет вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$. Электронная конфигурация атома серы ${}_{16}\text{S}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Приняв два электрона $\text{S}^0 + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$, атом серы превращается в ион S^{2-} , электронная конфигурация которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Пример 2.5. Охарактеризуйте квантовыми числами электроны состояния $3p^3$.

Решение. Изобразим графически распределение электронов состояния $3p^3$:



$ml = -1 \ 0 \ 1$. Каждый электрон в атоме характеризуется набором четырех квантовых чисел: n , l , ml , ms . Главное квантовое число n обозначается арабской цифрой. Для указанных электронов главное квантовое число n равно 3. Электроны находятся на p -подуровне, следовательно, для всех трех электронов $l=1$. Три электрона находятся на разных орбиталях, которые ориентированы по трем разным направлениям. Ориентацию АО в пространстве определяет магнитное квантовое число ml , значение которого зависит от орбитального квантового числа l . Если $l=1$, ml принимает значение -1 , 0 , 1 (значение ml указано под каждой орбиталью). Спиновое квантовое число ms принимает значения $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Таким образом, электроны состояния $3p^3$ характеризуются следующими квантовыми числами:

$n = 3$, $l = 1$, $ml = -1$, $ms = \frac{1}{2}$ (или $-\frac{1}{2}$)

$n = 3$, $l = 1$, $ml = 0$, $ms = \frac{1}{2}$ (или $-\frac{1}{2}$)

$n = 3$, $l = 1$, $ml = 1$, $ms = \frac{1}{2}$ (или $-\frac{1}{2}$)

Контрольные вопросы

21. Запишите электронные конфигурации атомов элементов с порядковыми номерами 17 и 28. Покажите распределение валентных электронов этих атомов по

квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

22. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: $3d$ или $4s$; $5p$ или $4d$? Почему? Запишите электронную конфигурацию атома элемента с порядковым номером 39.

23. Напишите электронные конфигурации атомов элементов с порядковыми номерами 14 и 40. Сколько свободных d -орбиталей содержится на предвнешнем уровне последнего элемента?

24. Напишите электронные конфигурации атомов элементов с порядковыми номерами 27 и 33. Чему равен максимальный спин d -электронов у атомов первого и p -электронов у атомов второго элемента?

25. Какие значения могут принимать квантовые числа n , l , ml и ms , характеризующие состояние электрона в атоме? Какие значения они принимают для внешних электронов атома бария?

26. На основании электронных конфигураций атомов хлора и марганца охарактеризуйте их валентные возможности в основном и возбужденном состояниях.

27. В чем заключается принцип Паули? Может ли на подуровне p находиться 8, а на подуровне d 13 электронов? Почему? Напишите электронную конфигурацию атома элемента с порядковым номером 51 и укажите его валентные электроны.

28. Запишите электронные конфигурации атомов и ионов: а) Na^0 , Na^+ ; б) Se^0 , Se^{2-} ; в) Mn^0 , Mn^{2+} .

29. В какой последовательности заполняются подуровни, для которых сумма $(n+l)$ равна: а) 5; б) 6; в) 7?

30. Сколько электронов на внешнем энергетическом уровне в атоме ${}_{49}\text{In}$? Покажите их расположение в квантовых ячейках и охарактеризуйте квантовыми числами.

31. Покажите графически распределение электронов в атомах с конфигурацией d^4 в основном состоянии. Определите суммарное значение ms четырех электронов.

32. Возможно ли наличие в атоме двух электронов с одинаковыми значениями трех квантовых чисел: n , ml и ms ? Приведите примеры.

33. Среди приведенных ниже электронных конфигураций укажите невозможные и объясните причину невозможности их реализации: а) $1p^3$; б) $3p^6$; в) $3s^2$; г) $2s^2$; д) $2d^5$; е) $5d^2$; ж) $3f^{12}$; з) $2p^4$; и) $3p^7$.

34. Запишите электронные конфигурации нейтральных атомов по заданным электронным конфигурациям ионов: а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ (Э^-); б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^0$ (Э^{3+}); в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ (Э^{2-}); г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0$ (Э^{2+}). Укажите символы и названия элементов, для которых приведены электронные конфигурации.

35. Сколько электронов содержит атом, если следующий электрон должен сделать выбор между $5p$ и $4d$ АО? Какую из них и почему он предпочтет? Атом какого элемента при этом образуется? Напишите его электронную конфигурацию в основном и возбужденном состояниях.

36. Охарактеризуйте квантовыми числами электроны состояния $3d^5$.

37. Покажите графически распределение электронов в атомах на f -подуровне с конфигурацией f^7 в основном состоянии. Каково максимальное число ориентаций f -орбиталей в пространстве?

38. Внешний энергетический уровень атома выражается конфигурацией ... $5s^2 5p^2$. Напишите его полную электронную конфигурацию. Какой это элемент? Сколько свободных p -орбиталей содержится на внешнем энергетическом уровне этого элемента?

39. Какие из электронных конфигураций, отражающих строение невозбужденного атома некоторого элемента, неверны: а) $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$; б) $1s^2 2s^2 2p^6$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; д) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^2$? Почему? Атомам каких элементов отвечают правильно составленные электронные конфигурации?

40. Назовите элементы, внешний энергетический уровень атомов которых выражается электронной конфигурацией np^4 . Напишите полную электронную конфигурацию атома одного из этих элементов и укажите электронное семейство.

Тема 3. Периодический закон Д.И. Менделеева. Строение атомов, их химические и физические свойства. Закономерности изменения их свойств по периодам и группам.

Цель: познакомиться с современными представлениями об периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева в свете учения о строении атомов; изучить строение электронных оболочек атомов элементов первых трех периодов. Электронные облака и s-, p-орбитали, формы электронных облаков. Характеристика элемента и его соединений на основе положения в периодической системе и строения атома. Характеристика элементов малых периодов по их положению в Периодической системе Д. И. Менделеева

Вопросы для обсуждения:

1. Современные представления о строении атомов. Состав атомных ядер. Изотопы. Порядковый номер элемента - заряд ядра его атомов.
2. Строение электронных оболочек атомов элементов первых трех периодов. Электронные облака и s-, p-орбитали, формы электронных облаков.
3. Характеристика элемента и его соединений на основе положения в периодической системе и строения атома.

В 1869 г. Д. И. Менделеев сообщил об открытии **периодического закона**, современная формулировка которого такова: *свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов и определяются периодически повторяющимися однотипными электронными конфигурациями их атомов*. Наглядным выражением закона служит периодическая система Д. И. Менделеева.

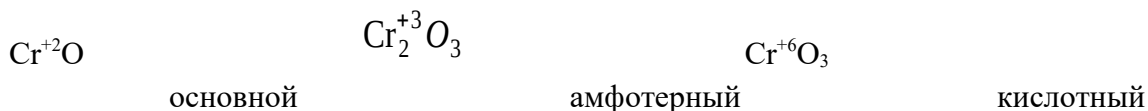
Периодическая система состоит из периодов и групп. **Периодом** называется *последовательный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра их атомов, электронная конфигурация которых изменяется от ns^1 до $ns^2 np^6$ (или до ns^2 у первого периода)*. Все периоды начинаются с s-элемента и заканчиваются p-элементом (у первого периода s-элементом). Малые периоды содержат 2 и 8 элементов, большие периоды – 18 и 32 элемента, седьмой период остается незавершенным. Число элементов в периодах 2–8–18–32 соответствует максимально возможному числу электронов на соответствующих энергетических уровнях: на первом – 2, на втором – 8, на третьем – 18, на четвертом – 32 электрона. В периодах слева направо ослабевают металлические и усиливаются неметаллические свойства и кислотный характер соединений.

По вертикали в таблице расположено 8 групп, в которых один под другим размещены элементы, обладающие сходными свойствами. Атомы элементов одной и той же группы имеют одинаковое число валентных электронов. Количество валентных электронов в оболочке атома, как правило, равно номеру группы, в которой находится элемент, и определяет высшую степень окисления элемента. Группы делятся на подгруппы – главные и побочные. Подгруппы включают в себя элементы с аналогичными электронными структурами (элементы-аналоги). В главных (А) подгруппах расположены

s-элементы (I, II группы) и *p*-элементы (III-VIII группы). В атомах элементов главных подгрупп валентные электроны находятся на *s*- и *p*-подуровнях внешнего энергетического уровня и общее их число равно номеру группы. В главных подгруппах при переходе сверху вниз усиливаются металлические свойства, основной характер соединений и их устойчивость в низшей степени окисления. Например, для элементов IV А-группы возможные степени окисления +2 и +4. Для углерода наиболее характерна степень окисления +4, поэтому четырехвалентные соединения углерода устойчивы и не проявляют окислительных свойств. У свинца металлические свойства выражены сильнее, чем у углерода и для него характерна степень окисления +2, вследствие чего соединения свинца со степенью окисления +4 являются окислителями.

В побочных (В) подгруппах располагаются *d*- и *f*-элементы. Валентные электроны в атомах *d*-элементов находятся на *s*-подуровне внешнего и *d*-подуровне предвнешнего энергетических уровней. В побочных подгруппах, кроме подгруппы скандия, при переходе сверху вниз усиливаются неметаллические свойства, кислотный характер соединений и их устойчивость в высшей степени окисления.

d-элементы побочных подгрупп склонны проявлять переменную степень окисления. Характер образуемых ими соединений зависит от степени окисления элемента. Соединения, в которых элемент находится в низшей степени окисления, имеют основной характер, в высшей степени окисления – кислотный, в промежуточной – амфотерный. Например, хром проявляет степени окисления +2, +3, +6 и характер образуемых им оксидов следующий:



Элементы главных и побочных подгрупп сильно отличаются по своим свойствам. Общими для элементов главных и побочных подгрупп являются формулы высших оксидов и их гидроксидов. У высших оксидов и соответствующих им гидроксидов элементов I–III групп (кроме бора) преобладают основные свойства, IV–VII групп – кислотные

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII
Формула высшего оксида	$\text{Э}_2^{+1}\text{O}^{-2}$	$\text{Э}^{+2}\text{O}$	$\text{Э}_2^{+3}\text{O}_3$	$\text{Э}^{+4}\text{O}_2$	$\text{Э}_2^{+5}\text{O}_5$	$\text{Э}^{+6}\text{O}_3$	$\text{Э}_2^{+7}\text{O}_7$
Формула гидроксида	ЭОН	$\text{Э}(\text{OH})_2$	$\text{Э}(\text{OH})_3$	$\text{H}_2\text{ЭO}_3$	HЭO_3	$\text{H}_2\text{ЭO}_4$	HЭO_4
	основания			кислоты			

Для элементов главных подгрупп общими являются формулы водородных соединений (гидриды)

Подгруппа	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A
Формула гидроксида	$\text{Э}^{+3}\text{H}_3^{-1}$	$\text{Э}^{+2}\text{H}_2^{-1}$	$\text{Э}^{+3}\text{H}_3^{-1}$		$\text{Э}^{-3}\text{H}_3^{+1}$	$\text{H}_2^{+1}\text{Э}^{-2}$	$\text{H}^{+}\text{Э}^{-1}$
	твердые			газообразные			

Error: Reference source not found

Так как электронное строение атомов элементов изменяется периодически, то соответственно периодически изменяются и свойства элементов, определяемые их электронным строением, такие как энергия ионизации, сродство к электрону.

Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома, называется **энергией ионизации** ($E_{\text{и}}$). В результате ионизации атом превращается в положительно заряженный ион $\text{Э}^0 - e \rightarrow \text{Э}^+$. $E_{\text{и}}$ выражается в электрон-вольтах (эВ) и является мерой *восстановительной способности* элемента. Чем меньше $E_{\text{и}}$, тем сильнее выражена восстановительная способность элемента. У элементов одного и того же периода при переходе от щелочного металла к благородному газу заряд ядра постепенно возрастает, а радиус атома уменьшается. Поэтому энергия ионизации постепенно увеличивается, а восстановительные свойства ослабевают. В главных подгруппах с увеличением порядкового номера элемента радиус атома увеличивается, а энергия ионизации уменьшается. Восстановительная активность s - и p -элементов увеличивается. В побочных подгруппах при увеличении порядкового номера $E_{\text{и}}$ увеличивается, восстановительная активность d -элементов понижается.

Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому с превращением его в отрицательный ион, называется **сродством к электрону** ($E_{\text{е}}$). $\text{Э} + e \rightarrow \text{Э}^-$. $E_{\text{е}}$ выражается в эВ и является мерой окислительной способности элемента. Чем больше $E_{\text{е}}$, тем сильнее выражены окислительные свойства элемента. С увеличением порядкового номера элемента $E_{\text{е}}$ по периодам возрастает, по группам уменьшается. Наибольшим сродством к электрону обладают фтор, кислород, хлор. Они же являются и самими сильными окислителями.

Примеры решения задач

Пример 3.1. Какую высшую и низшую степени окисления проявляют фосфор, сера, хлор? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

Решение. Данные элементы находятся соответственно в VA, VIA, VIIA-группах и имеют электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня $3s^2 3p^3$; $3s^2 3p^4$; $3s^2 3p^5$.

Таблица 3.1. Степени окисления фосфора, серы, хлора

Элемент	Степень окисления		Соединения
	высшая	низшая	
P	+5	-3	H_3PO_4 ; PH_3
S	+6	-2	SO_3 ; Na_2S
Cl	+7	-1	HClO_4 ; HCl

Для большинства элементов главных подгрупп высшая степень окисления равна номеру группы, в которой находится элемент, а низшая степень окисления равна разности $N-8$, где N – номер группы. Ответ на вопрос задачи см. в табл. 3.1.

Пример 3.2. На каком основании марганец и бром расположены в одном периоде (4), одной VII группе, но разных подгруппах – А и В?

Решение. Электронная конфигурация атомов марганца и брома соответственно – ${}_{25}\text{Mn} [\text{Ar}] 3d^5 4s^2$; ${}_{35}\text{Br} [\text{Ar}] 4s^2 4p^5$. Количество заполняющихся энергетических уровней в атомах указанных элементов равно 4, значит это элементы 4 периода. Сумма валентных электронов у каждого атома равна 7, следовательно, это элементы VII группы. Но валентные электроны атома марганца расположены на $4s$ -подуровне внешнего и d -подуровне предвнешнего уровня, значит, это d -элемент и расположен в побочной подгруппе (В). Валентные электроны атома брома находятся на p - и s -подуровнях внешнего уровня. Следовательно, это p -элемент и расположен в главной подгруппе (А).

Пример 3.3. У какого из элементов четвертого периода – ванадия или мышьяка – сильнее выражены металлические свойства? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом?

Решение. Электронные конфигурации атомов данных элементов ^{23}V $[\text{Ar}]3d^34s^2$; ^{33}As $[\text{Ar}]4s^24p^3$. Ванадий – d -элемент VB-группы, а мышьяк – p -элемент VA-группы. На внешнем энергетическом уровне у атома ванадия два электрона, а у атома мышьяка – пять. Принадлежность элемента к металлам или неметаллам определяется, в основном, числом электронов на внешнем энергетическом уровне. Атомы металлов на внешнем уровне содержат 1–2, реже 3 электрона. Металлы проявляют только восстановительные свойства и, отдавая свои электроны, переходят в положительно заряженные ионы. Отрицательно заряженных ионов металлы не образуют. Атомы неметаллов на внешнем энергетическом уровне имеют 4–7 электронов. Они могут как принимать электроны, т. е. выступать в качестве окислителей, так и отдавать электроны, т. е. быть восстановителями. У неметаллов окислительная функция выражена сильнее, чем восстановительная. Атомы неметаллов образуют отрицательно заряженные ионы. Таким образом, ванадий, как и все металлы, обладает только восстановительными свойствами, тогда как для мышьяка более свойственны окислительные функции. Общей закономерностью для всех групп, содержащих p - и d -элементы, является преобладание металлических свойств у d -элементов. Следовательно, металлические свойства у ванадия выражены сильнее, чем у мышьяка. Газообразное соединение с водородом образует неметалл мышьяк (As^{-3}H_3).

Пример 3.4. Вычислите молярную массу и назовите элемент, высший оксид которого отвечает формуле ЭO_3 , образует с водородом газообразное соединение, массовая доля водорода в котором 1,54%.

Решение. Вычислим содержание элемента в гидриде, приняв массу гидрида за 100%: $100 - 1,54 = 98,46\%$, т. е. на 98,46 частей массы элемента приходится 1,54 частей массы водорода или на 98,46 г элемента приходится 1,54 г водорода. Зная, что молярная масса эквивалентов водорода равна 1 г/моль, определим молярную массу эквивалентов элемента в гидриде по закону эквивалентов:

$$\frac{m_{\text{эл-та}}}{m_{\text{H}}} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{эл-та})}{M_{\text{эк}}(\text{H})} ; \quad \frac{98,46}{1,54} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{эл-та})}{1} ; \quad M_{\text{эк}}(\text{эл-та}) = 63,9 \text{ г/моль.}$$

Элемент образует высший оксид ЭO_3 , следовательно, он находится в VI группе. Его высшая степень окисления в соединении с кислородом +6, а низшая – в соединении с

водородом –2. Находим молярную массу элемента из соотношения: $M_{\text{эк}} = \frac{M}{|\text{с. о.}|}$. $M = 63,9 \cdot 2 = 127,8 \text{ г/моль}$. Следовательно, искомая молярная масса элемента 127,8, а элемент – теллур.

Контрольные вопросы

1. Исходя из положения марганца, рубидия, мышьяка в периодической системе, составьте формулы оксидов, отвечающих их высшей степени окисления, и соответствующих им гидроксидов.

2. У какого из p -элементов VII группы – хлора или иода – сильнее выражены неметаллические свойства? Почему? Исходя из высшей степени окисления элементов, напишите формулы кислородсодержащих кислот. Какая из них более сильная?

3. У какого элемента пятого периода – молибдена или теллура – сильнее выражены металлические свойства? Ответ мотивируйте, записав электронные конфигурации атомов

этих элементов. Какой из них образует газообразное соединение с водородом? Составьте формулу этого соединения.

4. Исходя из положения металла в периодической системе, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов более сильное основание: а) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$; б) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Co}(\text{OH})_2$; в) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Zn}(\text{OH})_2$? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида цинка.

5. Один из элементов III группы образует оксид с массовой долей кислорода 25,6%. Рассчитайте молярную массу элемента и назовите этот элемент.

(Ответ: 69,7 г/моль).

6. Марганец образует соединения, в которых он проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6, +7. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления.

7. Что называется энергией ионизации? Как изменяется восстановительная активность элементов в главных и побочных подгруппах периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему? Значения энергии ионизации элементов I группы соответственно равны (в эВ): Li – 5,4; Cs – 3,9; Cu – 7,7; Au – 9,2. У элементов какой подгруппы восстановительные свойства выражены более резко?

8. Назовите элемент по следующим данным: а) элемент 4 периода, высший оксид $\text{Э}_2\text{O}_7$, с водородом образует газообразное соединение HЭ ; б) элемент 5 периода, высший оксид ЭO_2 , с водородом газообразных соединений не образует; в) элемент 4 периода, высший оксид ЭO , с водородом дает солеобразное соединение ЭH_2 .

9. Исходя из положения элемента в периодической системе, дайте мотивированный ответ на вопрос: как изменяется сила кислот в рядах: а) $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_4$; б) $\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HClO}_4$?

10. Что называется сродством к электрону? Как изменяется окислительная активность неметаллов в периоде и в группе периодической системы с увеличением порядкового номера? Какой из атомов – хлор или йод – является окислителем при образовании молекулы ICl из атомов?

11. Вычислите массовую долю (в %) элементов в высших оксидах: а) селена; б) рения; в) осмия; г) индия. (Ответ: 62,2%; 76,9%; 74,8%; 82,7%).

12. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется кислотно-основной характер этих соединений при переходе от натрия к хлору? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида алюминия.

13. Почему элементы №39 и №49 расположены в одном периоде (5), одной III группе, но разных подгруппах – А и В?

14. Вычислите молярную массу и назовите элемент, высший оксид которого отвечает формуле $\text{Э}_2\text{O}_5$, образует с водородом газообразное соединение, массовая доля водорода в котором 8,82%. (Ответ: 31 г/моль).

15. Напишите формулы высших оксидов и их гидроксидов для элементов с порядковыми номерами 4; 37; 75. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерный характер гидроксида бериллия.

Тема 4. Химическая связь. Основные характеристики.

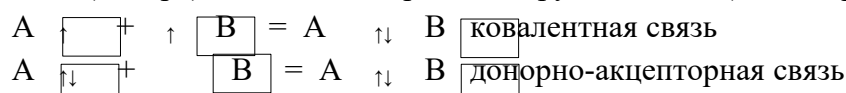
Виды химических связей

Цель: познакомиться с обозначением химической связи, ионной и ковалентной химической связью; методом валентных связей; донорно-акцепторным механизмом образования ковалентной связи.

Вопросы для обсуждения:

1. Обозначение химической связи.
2. Ионная химическая связь.
3. Ковалентная связь, её свойства. Полярность ковалентной связи.
4. Электрический момент диполя.
5. Метод валентных связей. Валентность по обменному механизму метода ВС.
6. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи.
7. Сигма-связь и кратные связи.
8. Делокализация связи.
9. Пространственная конфигурация молекул.
10. Электронные конфигурации молекул

Согласно методу валентных связей связь между атомами А и В образуется с помощью общей пары электронов. Связь называется ковалентной, если общая пара электронов образуется из неспаренных электронов двух атомов. Связь называется донорно-акцепторной, если общая пара электронов образуется из неподеленной пары одного атома (донора) и свободной орбитали другого атома (акцептора).

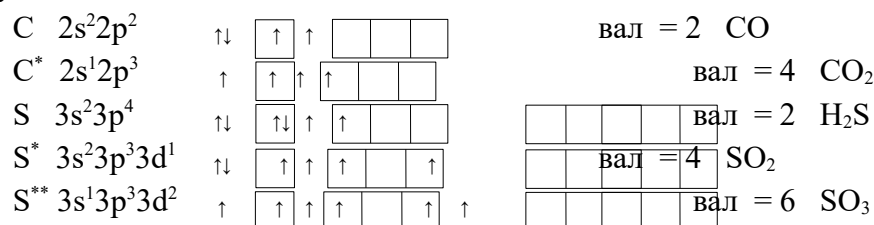


Ковалентная связь обычно образуется между атомами неметаллов и может быть простой, двойной или тройной в зависимости от числа общих пар электронов между двумя атомами. Ковалентная связь может быть неполярной, если общая пара находится на середине расстояния между двумя одинаковыми атомами, или полярной, если общая пара сдвинута в сторону более электроотрицательного атома.

Донорно-акцепторная связь имеет место между центральным ионом и лигандами внутренней сферы комплексного соединения. В комплексе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ центральный ион Ag^+ является акцептором, так как имеет 4 свободные орбитали $4s^0 4p^0$, а молекула аммиака является донором, так как азот имеет неподеленную пару электронов.

Валентность атомов

Валентность характеризует способность атомов, образовывать химические связи, и равна числу химических связей образованных атомом. Согласно методу валентных связей валентность равна числу общих пар электронов, а в случае ковалентной связи валентность равна числу неспаренных электронов на внешнем уровне атомов в основном или возбужденных состояниях.

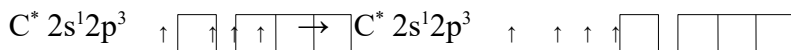


Атомы образуют ограниченное число связей, равное их валентности. Это соответствует **насыщаемости** ковалентной связи.

Гибридизация атомных орбиталей

Гибридизация атомных орбиталей (АО) – это смешение АО разных подуровней атома, электроны которых участвуют в образовании эквивалентных химических связей. Эквивалентность гибридных орбиталей (ГО) объясняет эквивалентность образующихся химических связей. Например, в случае четырехвалентного атома углерода имеем один 2s и три 2p электрона. Чтобы объяснить эквивалентность связей, образованных углеродов в молекулах CH_4 , CF_4 и т.д., атомные s- и p-орбитали заменяют эквивалентными

гибридными sp^3 -орбиталями.



Гибридизация позволяет установить геометрию молекул, так как вследствие направленности ковалентной связи углы между связями равны углам между гибридными орбиталями.

Направленность ковалентной связи состоит в том, что она образуется в направлении максимального перекрывания орбиталей, образующих общую пару электронов.

В зависимости от типа гибридизации гибридные орбитали имеют определенное расположение в пространстве:

- sp – линейное, угол между орбиталями 180°
- sp^2 – треугольное, углы между орбиталями 120°
- sp^3 – тетраэдрическое, углы между орбиталями 109°
- sp^3d^1 – тригонально-бипирамидальное, углы 90° и 120°
- sp^2d^1 – квадратное, углы между орбиталями 90°
- sp^3d^2 – октаэдрическое, углы между орбиталями 90° .

Пример – химическая связь в молекуле BF_3 .

Атом бора в основном состоянии имеет лишь один неспаренный электрон, а в возбужденном состоянии – три неспаренных электрона, что соответствует валентности бора в BF_3 .



Неспаренные электроны атома бора находятся на различных (s- и p-) орбиталях, а связи B-F в молекуле BF_3 одинаковые. Это объясняется sp^2 -гибридизацией АО, когда из одной s-АО и двух p-АО образуются три sp^2 -гибридные орбитали, имеющие одинаковую энергию и располагающиеся в пространстве под углом 120° .



Три неспаренных электрона на гибридных орбиталях бора взаимодействуют с неспаренными p-электронами фтора с образованием трех ковалентных связей. В силу направленности ковалентных связей эти три связи будут располагаться под тем же углом 120° , что и гибридные орбитали, и молекула BF_3 будет иметь плоское строение с углами 120° между связями.

Контрольные вопросы

1. Назовите основные положения метода валентных связей?
2. Какие основные свойства ковалентной связи вам известны? Охарактеризуйте их.
3. Назовите известные вам виды гибридизации атомных орбиталей, приведите их отличительные черты.

Теория молекулярных орбиталей

Согласно теории молекулярных орбиталей молекула состоит из ядер и электронов, а не представляет собой совокупность атомов, как постулирует метод валентных связей. В молекулах электроны находятся на молекулярных орбиталях (МО). Свойства молекул зависят от их электронного строения, то есть от структуры МО. МО внутренних электронов обычно совпадают с соответствующими АО, иначе говоря, внутренние электроны в молекулах сохраняют свою атомную природу и не участвуют в образовании связей. МО внешних электронов имеют более сложное строение и часто рассматриваются как линейная комбинация внешних орбиталей атомов, составляющих молекулу. Число образующихся МО равно числу АО, участвующих в их образовании, то есть из двух АО получаем две МО, из трех АО – три МО и т.д. Энергии МО могут быть ниже (связывающие МО), равны (несвязывающие МО) или выше (разрыхляющие,

антисвязывающие МО), чем энергии образующих их АО. Например, взаимодействие двух АО дает две МО: одну связывающую и одну разрыхляющую.

Условия взаимодействия АО:

1. АО взаимодействуют, если имеют близкие энергии. Чем больше разница энергий АО, тем меньше их взаимодействие.

2. АО взаимодействуют, если они перекрываются. Так внутренние АО разных атомов, располагающиеся вблизи ядер, не перекрываются и не взаимодействуют, сохраняя свою атомную природу.

3. АО взаимодействуют, если имеют соответствующую симметрию. Симметрия МО характеризуется элементами симметрии, такими как ось симметрии, плоскость симметрии и т.д. Для двухатомной молекулы АВ (или любой линейной молекулы) симметрия МО может быть:

σ , если данная МО имеет ось симметрии,

π , если данная МО имеет плоскость симметрии,

δ , если МО имеет две перпендикулярные плоскости симметрии.

Если ось молекулы АВ совпадает с осью Z координат, то

σ -, π - и δ - МО образуются при взаимодействии следующих АО соответственно:

σ -МО из s -, p_z -, d_z^2 - АО

π -МО из p_x -, p_y -, d_{xz} -, d_{yz} -АО

δ -МО из d_{xy} -, $d_{x^2-y^2}$ -АО

АО разной симметрии, например, s -АО и p_x -АО, не взаимодействуют. Присутствие электронов на связывающих МО стабилизирует систему, так как уменьшает энергию молекулы по сравнению с энергией атомов. Стабильность молекулы характеризуется порядком связи n , равным

$$n = (n_{\text{св}} - n_{\text{разр}})/2,$$

где $n_{\text{св}}$ и $n_{\text{разр}}$ — числа электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях.

Заполнение МО электронами происходит по тем же правилам, что и заполнение АО в атоме, а именно: правилу Паули (на МО не может быть более двух электронов), правилу Гунда (суммарный спин должен быть максимален) и т.д.

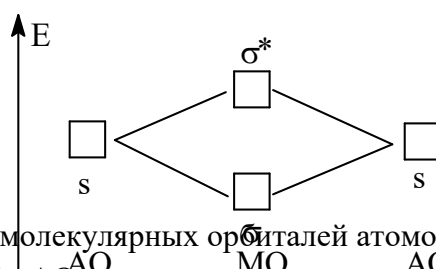


Рисунок 2. Образование молекулярных орбиталей атомов первого периода

Взаимодействие $1s$ -АО атомов первого периода (H и He) приводит к образованию связывающей σ -МО и разрыхляющей σ^* -МО.

Контрольные вопросы

1. Каковы основные отличия метода молекулярных орбиталей от метода валентных связей?
2. Как, используя метод молекулярных орбиталей, можно подтвердить парамагнетизм молекулы кислорода?
3. Обладает ли ионная связь направленностью и насыщенностью?

Тема 5. Основные понятия химической термодинамики. Функции состояния, их особенности. Цель: познакомиться с понятиями: внутренняя энергия, функции пути, теплота, работа.

Вопросы для обсуждения:

1. Внутренняя энергия.
2. Функции пути.
3. Теплота, работа.
4. Термохимические уравнения, их особенности.
5. Расчеты по термохимическим уравнениям

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Реакции, протекающие с выделением теплоты в окружающую среду, называются **экзотермическими**, а с поглощением теплоты – **эндотермическими**. Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при химической реакции, называется **тепловым эффектом реакции**.

Тепловой эффект реакции, протекающей в условиях $p=const$, $T=const$, равен изменению энтальпии системы ΔH и измеряется в кДж. При экзотермической реакции энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$, а при эндотермической – энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$.

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии, то энтальпию реакции называют **стандартной** и обозначают ΔH^0 или ΔH^0_{298} . Верхний индекс отвечает стандартному давлению (101кПа), нижний индекс соответствует стандартной температуре, принятой по международному соглашению, равной 298 К.

Тема 6. Первый закон термодинамики. Термохимия

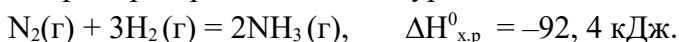
Цель: познакомиться с законом Гесса, следствием из закона Гесса.

Вопросы для обсуждения:

1. Закон Гесса.
2. Следствие из закона Гесса.
3. Нахождение энтальпии химической реакции

Уравнения химических реакций, в которых указаны изменения энтальпии (тепловые эффекты реакций), называются **термохимическими**.

Например, термохимическое уравнение:



показывает, что при взаимодействии 1 моль N_2 и 3 моль H_2 образуется 2 моль NH_3 и выделяется количество теплоты, равное 92,4 кДж.

В основе термохимических расчетов лежит **закон Гесса**: тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса. Часто в термохимических расчетах применяют **следствие из закона Гесса**: энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов реакции. Например, стандартная энтальпия реакции $aA+bB=cC+dD$ рассчитывается по формуле:

$$\Delta H^0_{\text{х.р}} = (c\Delta H^0_{\text{C}} + d\Delta H^0_{\text{D}}) - (a\Delta H^0_{\text{A}} + b\Delta H^0_{\text{B}}),$$

где ΔH^0 – стандартная энтальпия образования соединения.

Стандартной энтальпией образования называется стандартная энтальпия реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, устойчивых при

298 К и давлении 101 кПа. Обозначается ΔH^0_{298} или ΔH^0 (температуру 298 К можно опустить), измеряется в кДж/моль. ΔH^0 простых веществ равна нулю.

Тема 7. Второй закон термодинамики. Понятие энтропии и энергии Гиббса

Цель: познакомиться с понятиями: энтропия, энергия Гиббса

Вопросы для обсуждения:

1. Энтропия.
2. Изменение энтропии в ходе химической реакции.
3. Критерии самопроизвольного протекания реакции.
4. Расчет энергии Гиббса

Направление протекания химической реакции определяет энергия Гиббса (ΔG). При $p=\text{const}$, $T=\text{const}$ реакция самопроизвольно протекает в том направлении, которому отвечает убыль энергии Гиббса. Если $\Delta G < 0$, то реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении. Если $\Delta G > 0$, то самопроизвольное протекание процесса в прямом направлении невозможно. Если $\Delta G = 0$, то реакция может протекать как в прямом направлении, так и в обратном и система находится в состоянии равновесия. Изменение $\Delta G_{\text{х.р}}$ не зависит от пути процесса и может быть рассчитано по следствию из закона Гесса: *изменение энергии Гиббса в результате химической реакции равно сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.* Например, стандартная энергия Гиббса реакции $aA + bB = cC + dD$ рассчитывается по формуле:

$$\Delta G^0_{\text{х.р.}} = (c\Delta_f G^0_{\text{C}} + d\Delta_f G^0_{\text{D}}) - (a\Delta_f G^0_{\text{A}} + b\Delta_f G^0_{\text{B}}),$$

где $\Delta_f G^0$ – стандартная энергия Гиббса образования вещества. Она относится к 1 моль вещества и измеряется в кДж/моль. Энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю. $\Delta G^0_{\text{х.р.}}$ имеет ту же размерность, что и энтальпия, и поэтому обычно выражается в кДж.

Изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции может быть также вычислено по уравнению:

$$\Delta G^0_{\text{х.р.}} = \Delta H^0_{\text{х.р.}} - T\Delta S^0_{\text{х.р.}},$$

где T – абсолютная температура, $\Delta S^0_{\text{х.р.}}$ – изменение энтропии.

Энтропия – является мерой неупорядоченности состояния системы. Энтропия – это стремление частиц (молекул, ионов, атомов) к хаотическому движению, а системы – к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному. Энтропия возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т.п. Процессы, связанные с упорядоченностью системы (конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация), сопровождаются уменьшением энтропии. Измеряется энтропия в Дж/моль·К.

Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции (ΔS) (энтропия реакции) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Изменение энтропии в результате протекания химической реакции $aA + bB = cC + dD$ равно:

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = (cS^0_{\text{C}} + dS^0_{\text{D}}) - (aS^0_{\text{A}} + bS^0_{\text{B}})$$

При химическом взаимодействии одновременно изменяется энтальпия, характеризующая стремление системы к порядку, и энтропия, характеризующая стремление системы к беспорядку. Если тенденции к порядку и беспорядку в системе одинаковы, то $\Delta H^0_{\text{х.р.}} = T\Delta S^0_{\text{х.р.}}$, что является условием равновесного состояния системы.

Если пренебречь изменениями $\Delta H^0_{x.p.}$ и $\Delta S^0_{x.p.}$ с увеличением температуры, то можно определить температуру, при которой устанавливается равновесие химической реакции для стандартного состояния реагентов

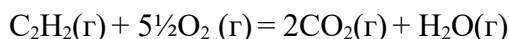
$$T_{\text{равн.}} = \frac{\Delta H^0_{x.p.}}{\Delta S^0_{x.p.}}$$

Примеры решения задач

При решении задач этого раздела следует пользоваться табл. 1 приложения.

Пример 4.1. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения ацетилена, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании 10 л ацетилена (н.у.)?

Решение. Реакция горения ацетилена протекает по уравнению:



Пользуясь следствием из закона Гесса и справочными данными из табл.1, вычисляем тепловой эффект этой реакции:

$$\Delta H^0_{x.p.} = (2\Delta_f H^0_{\text{CO}_2} + \Delta_f H^0_{\text{H}_2\text{O}}) - (\Delta_f H^0_{\text{C}_2\text{H}_2} + 5\frac{1}{2}\Delta_f H^0_{\text{O}_2})$$

$$\Delta H^0_{x.p.} = [2(-393,5) + (-241,8)] - (226,8 + 5\frac{1}{2} \cdot 0) = -1255,6 \text{ кДж}$$

Термохимическое уравнение реакции горения ацетилена имеет вид:

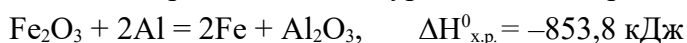


Тепловой эффект обычно относят к одному молю вещества. Следовательно, при сжигании 1 моль C_2H_2 выделяется 1255,6 кДж. Однако, по условию задачи сжигается 10 л ацетилена, что составляет $10 / 22,4 = 0,446$ моль C_2H_2 , где 22,4 л/моль – мольный объем любого газа при нормальных условиях. Таким образом, при сгорании 0,446 моль (10 л) C_2H_2 выделится $0,446 \cdot (-1255,6) = -560$ кДж теплоты.

Пример 4.2. Реакция идет по уравнению $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$.

При восстановлении 48 г Fe_2O_3 выделяется 256,1 кДж теплоты. Вычислите тепловой эффект реакции и стандартную энтальпию образования Fe_2O_3 .

Решение. Число молей Fe_2O_3 , содержащихся в 48 г Fe_2O_3 , составляет $48 / 160 = 0,3$ моль, где 160 г/моль – молярная масса Fe_2O_3 . Так как тепловой эффект относят к 1 моль вещества, то тепловой эффект данной реакции равен $-256,1 / 0,3 = -853,7$ кДж. Запишем термохимическое уравнение этой реакции



Формула для расчета теплового эффекта данной реакции имеет вид:

$$\Delta H^0_{x.p.} = (2\Delta_f H^0_{\text{Fe}} + \Delta_f H^0_{\text{Al}_2\text{O}_3}) - (\Delta_f H^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 2\Delta_f H^0_{\text{Al}}), \text{ отсюда находим } \Delta_f H^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\Delta_f H^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2\Delta_f H^0_{\text{Fe}} + \Delta_f H^0_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2\Delta_f H^0_{\text{Al}} - \Delta H^0_{x.p.}$$

После подстановки справочных данных из табл.1 получаем

$$\Delta_f H^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2 \cdot 0 - 1676 - 2 \cdot 0 + 853,8 = -822,2 \text{ кДж/моль}$$

Таким образом, тепловой эффект реакции равен $-853,8$ кДж, а $\Delta_f H^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ составляет $-822,2$ кДж/моль.

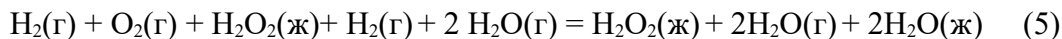
Пример 4.3. Исходя из термохимических уравнений



рассчитайте значение стандартной энтальпии реакции образования $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$.

Решение. Запишем уравнение реакции, тепловой эффект которой необходимо определить: $\text{H}_2(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\Delta H^0_{(4)} = ?$ (4)

В уравнения (1), (2), (3) входят $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$, которые не входят в уравнение (4). Чтобы исключить их из уравнений (1), (2), (3), умножим уравнение (3) на 2 и сложим все три уравнения:



После преобразования уравнения (5) и деления его на 2 получаем искомое уравнение (4). Аналогичные действия проделаем с тепловыми эффектами:

$$\frac{\Delta H^0(1) + \Delta H^0(2) + \Delta H^0(3) \cdot 2}{2} = \Delta H^0(4)$$

$$\frac{-187 - 297 - 44 \cdot 2}{2} = -286 \text{ кДж}$$

В результате получаем: $\Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}$ равна -286 кДж/моль .

Пример 4.4. Определите температуру, при которой установится равновесие в системе $\text{CaCO}_3(\text{к}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$.

Решение. Для определения температуры, при которой установится равновесие,

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}}$$

воспользуемся уравнением: $T_{\text{равн.}} = \frac{\Delta S^0_{\text{х.р.}}}{\Delta H^0_{\text{х.р.}}}$. Для этого сначала вычисляем $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$ и $\Delta S^0_{\text{х.р.}}$ по формулам:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = (\Delta H^0_{\text{CaO}} + \Delta H^0_{\text{CO}_2}) - \Delta H^0_{\text{CaCO}_3},$$

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = (S^0_{\text{CaO}} + S^0_{\text{CO}_2}) - S^0_{\text{CaCO}_3}$$

Используя справочные данные из табл.1, получаем

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = [-635,5 + (-393,5)] - (-1207,1) = 178,1 \text{ кДж},$$

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = (39,7 + 213,7) - 92,9 = 160,5 \text{ Дж/К или } 0,1605 \text{ кДж/К}$$

Отсюда, температура, при которой устанавливается равновесие:

$$T_{\text{равн.}} = 178,1 / 0,1605 = 1109,5 \text{ К}$$

Пример 4.5. Вычислите $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$, $\Delta S^0_{\text{х.р.}}$ и $\Delta G^0_{\text{Т}}$ реакции, протекающей по уравнению: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{C}(\text{к}) = 2\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{CO}(\text{г})$.

Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 углеродом при температуре 298 и 1000 К? Зависимостью $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$ и $\Delta S^0_{\text{х.р.}}$ от температуры пренебречь.

Решение. Вычисляем $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$ и $\Delta S^0_{\text{х.р.}}$.

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = (3\Delta H^0_{\text{CO}} + 2\Delta H^0_{\text{Fe}}) - (\Delta H^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 3\Delta H^0_{\text{C}})$$

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = [3(-110,5) + 2 \cdot 0] - [-822,2 + 3 \cdot 0] = -331,5 + 822,2 = +490,7 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = (2S^0_{\text{Fe}} + 3S^0_{\text{CO}}) - (S^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 3S^0_{\text{C}})$$

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = (2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 197,5) - (89,9 + 3 \cdot 5,7) = 539,9 \text{ Дж/К или } 0,540 \text{ кДж/К}$$

Энергию Гиббса при соответствующих температурах находим из соотношения

$$\Delta G^0_{\text{х.р.}} = \Delta H^0_{\text{х.р.}} - T\Delta S^0_{\text{х.р.}}$$

$$\Delta G^0_{298} = 490,7 - 298 \cdot 0,540 = +329,8 \text{ кДж}$$

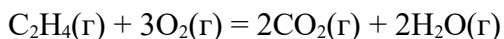
$$\Delta G^0_{1000} = 490,7 - 1000 \cdot 0,540 = -49,3 \text{ кДж}$$

Так как $\Delta G^0_{298} > 0$, а $\Delta G^0_{1000} < 0$, то восстановление Fe_2O_3 углеродом возможно при 1000 К и невозможно при 298 К.

Контрольные вопросы

1. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции между $\text{CO}(\text{г})$ и $\text{H}_2(\text{г})$, в результате которой образуются $\text{CH}_4(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 100 л CO (условия нормальные)? (Ответ: 206,2 кДж; 920, 5 кДж).

2. Реакция горения этилена выражается уравнением



При сгорании 1 л C_2H_4 (н.у.) выделяется 59,06 кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию образования этилена. (Ответ: 52,3 кДж/моль).

3. Сожжены с образованием $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ равные объемы водорода и ацетилена, взятых при одинаковых условиях. В каком случае выделится больше теплоты? Во сколько раз? (Ответ: 5,2).

4. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 165 л (н.у.) ацетилена, если продуктами сгорания являются диоксид углерода и пары воды. (Ответ: 9248,8 кДж).

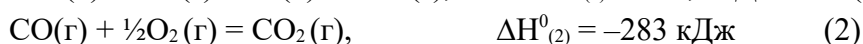
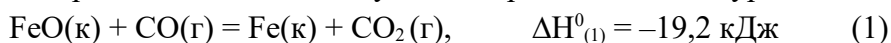
5. Газообразный этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ можно получить при взаимодействии этилена $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$ и водяных паров. Вычислите тепловой эффект этой реакции и напишите термохимическое уравнение. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 100 л этилена (н.у.)? (Ответ: 45,8 кДж; 204,5 кДж).

6. Вычислите, какое количество теплоты выделилось при восстановлении Fe_2O_3 металлическим алюминием, если было получено 335,1 г железа. (Ответ: 2554,5 кДж).

7. При растворении 16 г CaC_2 в воде выделяется 31,27 кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (Ответ: -986,2 кДж/ моль).

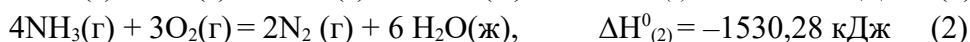
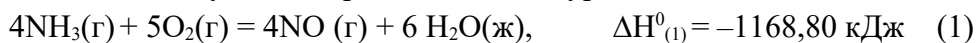
8. При восстановлении 12,7 г оксида меди (II) углем (с образованием CO) поглощается 8,24 кДж. Определите стандартную энтальпию образования CuO . (Ответ: -162 кДж/моль).

9. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (II) водородом, исходя из следующих термохимических уравнений:



(Ответ: 22 кДж)

10. Вычислите стандартную энтальпию образования NO из простых веществ, исходя из следующих термохимических уравнений:



Тема 8. Закон действующих масс

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается **законом действия масс**: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Для реакции $n\text{A} + m\text{B} = g\text{AB}$ математическое выражение закона действия масс имеет вид

$$v = kC_A^n C_B^m,$$

где v – скорость химической реакции; C_A и C_B – концентрации реагирующих веществ; n , m – коэффициенты в уравнении реакции; k – константа скорости реакции. Значение константы скорости не зависит от концентрации реагирующих веществ, а зависит от их природы и температуры.

В случае гетерогенных реакций концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно не изменяются в ходе реакции и поэтому не включаются в уравнение закона действия масс. Например, для реакции горения углерода

$C(\kappa) + O_2(\Gamma) = CO_2(\Gamma)$ закон действия масс запишется так: $v = \kappa C_{O_2}$

Тема 9. Влияние различных факторов на химическое равновесие. Принцип Ле Шателье

Химические реакции делятся на необратимые и обратимые. Необратимые реакции протекают только в прямом направлении – до полного израсходования одного из реагирующих веществ. Обратимые реакции протекают как в прямом, так и в обратном направлениях, при этом ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью.

Состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны, называется химическим равновесием. Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются равновесными. Для обратимых процессов закон действия масс может быть сформулирован в следующем виде: отношение произведения концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, является величиной постоянной при данной температуре. Эта величина называется **константой равновесия**. Равновесные концентрации принято обозначать не символом «С», а формулой вещества, помещенной в квадратные скобки, например, $C_A^2 = [A]^2$, а константу равновесия, выражаемую через концентрации – K_C . Для обратимой реакции $aA + bB \rightleftharpoons dD + fF$ математическое выражение закона действия масс имеет вид

$$K_C = \frac{[D]^d [F]^f}{[A]^a [B]^b}$$

Если реакция протекает между газами, то вместо концентраций можно пользоваться парциальным давлением газов, и константа равновесия в этом случае обозначается символом K_P .

$$K_P = \frac{P_D^d P_F^f}{P_A^a P_B^b}$$

K_P и K_C связаны между собой соотношением $K_P = K_C (RT)^{\Delta \nu}$, где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/ моль·К; T – абсолютная температура; $\Delta \nu$ – разность между числом молей газообразных веществ в правой и левой частях уравнения. Например, для реакции $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

$$\Delta \nu = 2 - 4 = -2 \quad K_P = K_C (RT)^{-2}$$

В реакциях, протекающих без изменения объема, $K_P = K_C$.

Химическое равновесие остается неизменным до тех пор, пока условия равновесия, при которых оно установилось, сохраняются постоянными. При изменении условий равновесия прямая и обратная реакция начинают протекать с разными скоростями и равновесие нарушается. Через некоторое время скорости прямой и обратной реакции сравняются и в системе вновь наступит равновесие, но уже с новыми равновесными концентрациями всех веществ. *Переход системы из одного равновесного состояния в другое называется смещением равновесия.* Направление смещения равновесия определяется **принципом Ле Шателье**: *если на систему, находящуюся в*

равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.

При увеличении концентрации исходных веществ или уменьшении концентрации продуктов реакции равновесие смещается в сторону продуктов реакции. При увеличении концентраций продуктов реакции или уменьшении концентраций исходных веществ равновесие смещается в сторону исходных веществ.

Когда в реакциях участвуют газы, равновесие может нарушиться при изменении давления. При увеличении давления в системе равновесие смещается в сторону реакции, идущей с уменьшением числа молекул газа, т.е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие смещается в сторону реакции, идущей с возрастанием числа молекул газов, т.е. в сторону увеличения давления.

При повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической, при понижении – в направлении экзотермической реакции.

Тема 10. Фазовое равновесие. Правило фаз Гиббса. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Вещества, образующие термодинамическую систему, могут находиться в различных агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном.

Гомогенной называется система, между частями которой нет поверхностей раздела, отделяющих части системы, различающиеся либо по физическому строению, либо по химическим свойствам. Свойства гомогенной системы монотонно изменяются в пространстве.

Гетерогенной называется система, части которой разграничены поверхностями, на которых происходит скачкообразное (немонотонное) изменение её свойств. Любая гетерогенная система состоит из нескольких фаз.

Фазой называется совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам и ограниченных от других частей поверхностью раздела.

Жидкие и твердые фазы называются конденсированными.

По числу фаз системы делятся на однофазные, двухфазные, трехфазные и многофазные. Число фаз в системе обозначается Φ .

Фазовым (или гетерогенным) равновесием называется равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз.

Составляющими веществами системы называются вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне её самостоятельно. Например, в водном растворе хлорида натрия составляющими веществами являются H_2O и NaCl , а ионы Na^+ и Cl^- составляющими веществами не являются.

Если в равновесной системе протекают химические реакции, то количества составляющих веществ зависят друг от друга и состав фаз определяется концентрациями не всех, а только части веществ.

Компонентами (или независимыми компонентами) системы называется минимальный набор составляющих веществ, однозначно определяющий состав системы. Число компонентов в системе обозначается K .

По числу компонентов различают одно-, двух-, трех- и многокомпонентные системы.

Если в системе между составляющими веществами нет химического взаимодействия, то число компонентов равно числу составляющих веществ.

При наличии химического взаимодействия число независимых компонентов

равняется общему числу составляющих веществ равновесной системы минус число уравнений, связывающих равновесные концентрации составляющих веществ.

Любая термодинамическая система обладает определенными свойствами. Параметрами состояния системы называются термодинамические свойства, наименьшее количество которых необходимо для описания состояния данной системы.

В качестве параметров состояния обычно выбирают такие термодинамические свойства, которые легко могут быть измерены: температура, давление, концентрация.

Концентрация обычно выражается в массовых или молярных процентах или долях.

Числом термодинамических степеней свободы или вариантностью системы называется число независимых термодинамических параметров состояния фаз равновесной системы, произвольное изменение которых в определенных пределах не вызывает исчезновения одних и образования других фаз. Вариантность системы обозначается C .

По числу термодинамических степеней свободы системы подразделяются на безвариантные (инвариантные) $C = 0$, одновариантные (моновариантные) $C = 1$, двухвариантные (би- или дивариантные) $C = 2$, трехвариантные $C = 3$ и т.д.

Условием равновесия в гетерогенной системе при постоянных p и T является равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах системы.

Если парообразные фазы подчиняются законам идеальных газов, то условием фазового равновесия для данного компонента в гетерогенной системе может служить равенство парциальных давлений (фугитивностей) насыщенного пара этого компонента над всеми фазами.

Правило фаз Гиббса

В равновесной системе связь между числами фаз, компонентов и термодинамических степеней свободы выражается правилом фаз Гиббса или законом равновесия фаз.

Пусть система состоит из Φ фаз, каждая из которых содержит K компонентов. Примем в качестве параметров, определяющих состояние системы, давление p , температуру T и концентрации всех компонентов.

Число параметров, одинаковых во всех фазах, равно двум (p и T).

Для определения состава любой фазы, содержащей K компонентов, необходимо указать содержание $(K-1)$ компонентов.

Для характеристики всех Φ фаз необходимо $\Phi(K-1)$ переменных.

Тогда общее число параметров, определяющих состояние системы равно $\Phi(K-1) + 2$. Общее число уравнений для всех компонентов равно $K(\Phi - 1)$.

Таким образом, число термодинамических степеней свободы (вариантность) равно: $C = \Phi(K - 1) + 2 - K(\Phi - 1) = K - \Phi + 2$

Правило Фаз Гиббса: в равновесной термодинамической системе, на которую из внешних факторов оказывают влияние только давление и температура, число термодинамических степеней свободы равно числу компонентов минус число фаз плюс два:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (9)$$

Правило фаз Гиббса является основным законом фазового равновесия.

Из него следует, что вариантность системы:

- растёт с увеличением числа компонентов и
- уменьшается при росте числа фаз.

При $C = 0$ (безвариантная система) в равновесии находится максимальное для

данной системы число фаз $\Phi = K + 2$. В общем случае $\Phi < K + 2$.

Если изменение давления или температуры практически не влияют на равновесие в системе (например, небольшое изменение давления не влияет на равновесие в конденсированных системах), то вариантность системы уменьшается на единицу и в этом случае правило фаз будет иметь вид $C = K - \Phi + n$

Если состояние системы определяется, кроме p и T еще и другими внешними факторами (например, электрическими, магнитными, гравитационными полями), т.е. число внешних факторов n будет больше двух, то правило фаз Гиббса запишется в виде $C = K - \Phi + n$, а число фаз $\Phi \leq K + n$. Для однокомпонентных систем правило фаз Гиббса имеет вид $C = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$, т.е. в однокомпонентных системах одновременно не могут сосуществовать более трех равновесных фаз.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Рассмотрим фазовый переход первого рода в однокомпонентной системе. Изменения давления и температуры при фазовом переходе зависят друг от друга.

Для обратимых изотермических переходов действительно уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V}, \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V}, \quad (10)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ — теплота фазового перехода, T — температура фазового перехода, ΔV — изменение объема системы, $\frac{dp}{dT}$ — производная от давления по температуре.

Контрольные вопросы

1. Дайте определения понятиям «фаза», «компонент», «число степеней свободы»
Сформулируйте правило фаз Гиббса.

Тема 11. Понятие скорости химической реакции. Основной закон химической кинетики

Практическая работа №1. Понятие химической кинетики и катализа. Скорость химической реакции, общие понятия. Методы регулирования скорости реакций.

Химическая кинетика — раздел химии, изучающий скорость и механизм химических реакций. **Скоростью химической реакции** называют *изменение количества вещества в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций)*.

кинέтика (др.-греч. κίνησις — движение) — микроскопическая теория процессов в неравновесных средах. В кинетике методами квантовой или классической статистической физики изучают процессы переноса энергии, импульса, заряда и вещества в различных физических системах (газах, плазме, жидкостях, твёрдых телах) и влияние на них внешних полей^[1]. В отличие от термодинамики неравновесных процессов и электродинамики сплошных сред, кинетика исходит из представления о молекулярном строении рассматриваемых сред, что позволяет вычислить из первых принципов кинетические коэффициенты, диэлектрические и магнитные проницаемости и другие характеристики сплошных сред. Физическая кинетика включает в себя кинетическую теорию газов из нейтральных атомов или молекул, статистическую теорию неравновесных процессов в плазме^[2], теорию явлений переноса в твёрдых телах (диэлектриках, металлах и полупроводниках) и жидкостях, кинетику магнитных

процессов и теорию кинетических явлений, связанных с прохождением быстрых частиц через вещество. К ней же относятся теория процессов переноса в квантовых жидкостях и сверхпроводниках и кинетика фазовых переходов^[8].

Если известна функция распределения всех частиц системы по их координатам и импульсам в зависимости от времени (в квантовом случае — матрица плотности), то можно вычислить все характеристики неравновесной системы. Вычисление полной функции распределения является практически неразрешимой задачей, но для определения многих свойств физических систем, например, потока энергии или импульса, достаточно знать функцию распределения небольшого числа частиц, а для газов малой плотности — одной частицы.

В кинетике используется существенное различие времён релаксации в неравновесных процессах; например, для газа из частиц или квазичастиц, время свободного пробега значительно больше времени столкновения между частицами. Это позволяет перейти от полного описания неравновесного состояния функцией распределения по всем координатам и импульсам к сокращённому описанию при помощи функции распределения одной частицы по её координатам и импульсам.

Тема 11. Понятие скорости химической реакции. Основной закон химической кинетики

Практическая работа №2. Реакционная способность веществ. Особенности кинетики гетерогенных реакций

1. Химические процессы

Химические процессы — это реакции, протекающие с образованием новых соединений.

На протекание химических реакций влияют такие характеристики, как энергия, необходимая для перехода электронов от одного атома к другому: концентрация химических веществ: давление и температура; наличие катализаторов; фазовое состояние (твёрдое, жидкое и газообразное) веществ и т.д..

При образовании химических связей происходит выделение или поглощение энергии. Эти процессы полностью подчиняются закону сохранения вещества и энергии и началам термодинамики. Исходя из

Этих законов, возможность протекания химической реакции определяется максимальной работой, производимой данной реакцией при достижении химического равновесия, за вычетом совершаемой работой против внешнего давления (воздействия).

Изучение химических процессов позволяет сделать вывод, что все их многообразие может быть сведено к реакциям, идущим до полного превращения исходных веществ, и реакциям, протекающим в обе стороны в равновесии, например образование и последующий распад продуктов реакции (реакция Белоусова—Жаботинского). Подавляющее число химических процессов идет по обратимому пути. Но множество реакций, применяемых людьми, необратимы: в этом случае продуктами реакций являются вещества, находящиеся в ином фазовом состоянии, чем исходные продукты реакции. Например, при взаимодействии жидкостей выделяется газообразное вещество или выпадает нерастворимый осадок (твёрдое состояние).

Обратимые реакции при определенных стабильных внешних условиях достигают состояния химического равновесия. В этом случае скорости протекания прямой и обратной реакций равны друг другу. Открытый в 1884 г. французским ученым А.Л.Ле Шателье принцип утверждает, что «если на систему, находящуюся в истинном равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, которое ослабляет эффект этого воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении*/». Проявлением принципа А.Л.Ле Шателье могут служить реакции, связанные с выде-

лением тепла. Если такую химическую систему подвергнуть нагреву, то реакция будет идти в обратную сторону, т.е. поглощать энергию.

Многообразие окружающих нас веществ можно объяснить с позиции химии.

В первую очередь многообразие веществ определяется многообразием химических элементов, из которых 92 присутствуют в земной коре, а остальные получены искусственным путем.

Вторая причина многообразия заключена в существовании трех агрегатных (или фазовых) состояний, обеспечивающих твердое, жидкое и газообразное состояние вещества.

В твердом состоянии элементы могут организовывать различные кристаллические соединения. Известно, что углерод существует в виде графита, карбина, алмаза и полученной в 1985 г. новой модификации фуллерена, различающихся не химическим составом, а пространственным расположением атомов в кристаллической решетке, и это третья причина.

Химические реакции ответственны за образование бесконечного количества всевозможных соединений.

2. Реакционная способность веществ

Самая общая качественная характеристика любого химического элемента - это его химическая активность, которая по отношению к другим химическим веществам различна, например, инертные газы и благородные металлы или всеядный фтор.

Исторически первыми были открыты элементы с малой химической активностью — неметаллы и металлы.

Реакционная способность проявляется в способности элементов быстрее присоединить к себе или отнять у уже образованных соединений какой-либо, но вполне определенный элемент и образовать достаточно устойчивое соединение с ним.

Активность отдельных химических элементов возрастает по мере приближения к левому верхнему углу таблицы элементов Менделеева.

К устойчивым химическим соединениям относятся кислоты, щелочи и вода (правда, вода очень устойчива в чистом виде).

Активность или реакционность (способность вступать в химические реакции), веществ или их элементов, как правило, связана с электрическим потенциалом, который они несут или могут приобрести при определенных внешних условиях, а также с необходимостью затраты энергии. Различают следующие типы связей: полная (электровалентная), ковалентная, координативная и водородная, но суть процессов едина — перераспределение электронов атома во внешних оболочках. Как потеря, так и присоединение атомами электронов сопровождается энергетическим эффектом — энергией ионизации. Величина ее зависит от заряда ядра и от атомного радиуса.

Согласно принципу Ле-Шателье, изменение одного из условий (температуры, давления, концентрации), при которых система находится в состоянии химического равновесия, вызывает смещения равновесия в направлении той реакции, которая противодействует произведенному изменению.

Большое влияние на скорость реакции оказывают катализаторы — вещества, изменяющие скорость реакции либо приводящие к ней после их введения в химическую систему, но не входящие в состав конечных продуктов. При этом реакция протекает при более низких значениях энергии, чем в системе. Неактивным частицам вещества катализаторы отдают

свою энергию, делая их реакционно-способными для преодоления энергетического барьера реакции.

Катализаторы не только создают условия для реакции, но и увеличивают их скорость от нескольких до тысяч раз. В настоящее время большинство промышленных химических процессов являются каталитическими.

По мере развития катализаторов появились и добавки к ним: промоторы — усиливающие и ингибиторы — тормозящие их действие.

В целом роль катализа в следующем:

1. Активизирует молекулы реагента при контакте с катализатором за счет неполновалентного взаимодействия и расслабления химических связей. Иначе в реактор необходимо подводить энергию,
2. Каталитическая реакция происходит через промежуточный комплекс, в котором идет перераспределение расслабленных (неполновалентных) химических связей.
3. В подавляющем большинстве случаев в качестве катализаторов выступают соединения, молекулы которых содержат широкий выбор энергетически неоднородных связей или даже свободные атомы на поверхности.
4. Неполновалентное взаимодействие молекул реагента, с катализатором может дать еще четыре эффекта:

- химическая ориентация реакций в заданном направлении

- выбранном катализатором из нескольких возможных;

- матричная ориентация реакций, проявляющаяся в том, что изменение структуры молекул реагента определяется особенностями геометрического строения поверхности катализатора или особенностями структуры каталитического комплекса;

- увеличение числа встреч реагирующих молекул при превращении реакции из объема на поверхность катализатора;

- захват катализатором некоторой части энергии экзотермической реакции, то есть превращение катализатора в энергетическую ловушку для энергетической подпитки всех новых актов реакции.

Различают гомогенный, гетерогенный и биохимический катализ.

Гомогенный катализ. Среди многочисленных каталитических реакций особое место занимает катализ в цепных реакциях активные частицы взаимодействуют с веществами, образуют не только продукты реакции, но и новую активную часть. Такие реакции широко распространены в Природе полимеризация, хлорирование, окисление и т. д., идущие по радикально-цепному механизму (с образованием свободного радикала).

Среди катализаторов особое место занимают соединения металлов переменной валентности

Гетерогенный катализ. Во многих случаях при этом катализе процесс окисления сводится к адсорбции органического соединения и кислорода на поверхности катализатора, который разрывает связи компонентов и делает их более реакционно-способными. Роль катализатора проявляется в изменении скорости и направления изомеризации перекисных радикалов.

Биокатализ, или ферментативный катализ. Он неразрывно связан с жизнедеятельностью клетки. Химическими реакциями в клетке управляют органические катализаторы ферменты. Это аминокислоты в виде полипептидных цепей.

Раздел химии, изучающий скорости химических реакций, называется химической кинетикой.

Скорость химической реакции. Химические реакции протекают с различными скоростями. Некоторые из них полностью заканчиваются за малые доли секунды, другие осуществляются за минуты, часы, дни; известны реакции, требующие для своего протекания, несколько лет, десятилетий и еще более длительных отрезков времени. Кроме того, одна и та же реакция может в одних условиях, например, при повышенных температурах, протекать быстро, а в других. — например, при охлаждении, — медленно; при этом различие в скорости одной и той же реакции может быть очень большим.

Знание скоростей химических реакций имеет очень большое научное и практическое значение. Например, о химической промышленности при производстве того или иного вещества от скорости реакции зависят размеры и производительность аппаратуры, количество вырабатываемого продукта.

При рассмотрении вопроса о скорости реакции необходимо различать реакции, протекающие в гомогенной системе (гомогенные реакции), и реакции, протекающие в гетерогенной системе (гетерогенные реакции).

Системой в химии принято называть рассматриваемое вещество или совокупность веществ. При этом системе противопоставляется внешняя среда — вещества, окружающие систему. Обычно систему физически ограничена от среды.

Различают гомогенные и гетерогенные системы. Гомогенной называется система, состоящая из одной фазы, гетерогенной — система, состоящая из нескольких фаз. Фазой называется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком.

Примером гомогенной системы может служить любая газовая смесь (все газы при не очень высоких давлениях неограниченно растворяются друг в друге), хотя бы смесь азота с кислородом. Другим примером гомогенной системы может служить раствор нескольких веществ в одном растворителе, например раствор хлорида натрия, сульфата магния, азота и кислорода в воде. В каждом из этих двух случаев система состоит только из одной фазы: из газовой фазы в первом примере и из водного раствора во втором.

В качестве примеров гетерогенных систем можно привести следующие системы: вода со льдом, насыщенный раствор с осадком, уголь и сера в атмосфере воздуха. В последнем случае система состоит из трех фаз: двух твердых и одной газовой.

Как уже говорилось, при практическом использовании химических реакций весьма важно знать, с какой скоростью будет протекать данная реакция в тех или иных условиях, и как нужно изменить эти условия для того, чтобы реакция протекала с требуемой скоростью. К важнейшим факторам, влияющим на скорость реакции, относятся следующие: природа реагирующих веществ, их концентрации, температура, присутствие в системе катализаторов. Скорость некоторых гетерогенных реакций зависит также от интенсивности движения жидкости или газа около поверхности, на которой происходит реакции.

Раздел химии, занимающийся количественным определением тепловых эффектов химических реакций, называется химической термодинамикой. В основу его положены законы термохимии, являющиеся следствием закона сохранения энергии:

- для каждого химического соединения теплота разложения равная теплоте его образования, но имеет противоположный знак. Так, при разложении 1 моля метана на углерод и водород поглощается 11,7 Ккал теплоты - тепловой эффект реакции зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от промежуточных стадий реакции - закон Гесса.

При этом в термохимических расчетах теплота образования простых веществ при 15° С и 760 мм рт. ст. принимается равной нулю.

Например, окись углерода не образуется непосредственно из углерода и кислорода, а следовательно, тепловой эффект этой реакции не может быть определен опытным путем. Но, зная теплоту образования CO₂ из углерода и кислорода (94 Ккал) и теплоту сгорания CO в CO₂ (67,6 Ккал), легко вычислить теплоту образования CO

Из закона Гесса следует также вывод: тепловой эффект реакции равен разности между теплотой образования всех получающихся веществ и теплотами образования исходных веществ, что позволяет упростить все термохимические расчеты.

Все химические реакции протекают с выделением или поглощением энергии, количество которой называют тепловым эффектом реакции, Тепловую энергию, сопровождающую образование вещества, называют теплосодержанием, или энтальпией; уравнения этого процесса с указанием теплового эффекта - термохимическими. Химические реакции называют экзотермическими при выделении тепла, а реакции с поглощением теплоты — эндотермическими, то есть результирующий продукт, соответственно, обладает меньшим или большим теплосодержанием, чем исходные продукты. Например, с выделением тепла идет реакция образования воды:

Термохимические реакции, как правило, характеризуются ковалентной связью электронных пар взаимодействующих атомов. Мерой прочности этой связи является ее энергия, или энергия, необходимая для ее разрушения.

В изолированных системах все термодинамические процессы с веществом не приводят к уменьшению энтропии, а в неизолированных системах процессы идут в одних случаях с подводом тепла, в других - с его отводом, а знак энтропии совпадает со знаком теплоты процесса. Таким образом, химические процессы, происходящие в неизолированной системе, могут иметь любой знак энтропии; иногда он может меняться и с изменением внешних условий, например внешнего давления.

Всякая химическая реакция сопровождается изменением запаса энергии и реагирующих веществ. Чем больше энергии выделилось при образовании химического соединения, тем, как правило, это соединение более устойчиво, так как энтропия выше.

Тема 12. Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Практическая работа №1. Влияние концентрации реагентов. Влияние температуры. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Предэкспоненциальный множитель. Энергия активации.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, присутствия катализаторов.

При повышении температуры скорость химических реакций увеличивается. Согласно **правилу Вант-Гоффа**: при повышении температуры на 10 градусов скорость реакции увеличивается в 2-4 раза

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где v_2 и v_1 – скорость реакции при температурах T_2 и T_1 ; γ – температурный коэффициент скорости реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10 градусов.

Тема 12. Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Практическая работа №2. Катализаторы и каталитические системы. Гомогенный и гетерогенный катализ

Фазовое равновесие

Из этого принципа следует, что

- при увеличении давления равновесие смещается в сторону той реакции, которая сопровождается уменьшением числа молей газообразных веществ, а при уменьшении давления - в сторону реакции, сопровождающейся увеличением числа молей газообразных веществ;

- при увеличении температуры равновесие смещается в сторону реакции, идущей с поглощением теплоты (эндотермической), при уменьшении температуры – в сторону реакции, идущей с выделением теплоты (экзотермической).

Под фазой понимают однородную часть системы, обладающую одинаковым составом, физическими и химическими свойствами и отделенную от других частей системы поверхностью раздела. Системы, состоящие из нескольких фаз, называют гетерогенными, из одной фазы – гомогенной.. Переходы, при которых вещества без изменения химического состава переходят от одного агрегатного состояния к другому, называются фазовыми переходами.

Между фазами гетерогенной системы может устанавливаться равновесие, которое называется фазовым равновесием. Например, в насыщенном растворе соли в равновесии находятся 2 составляющие ее фазы - жидкий раствор и кристаллы, скорость растворения которых равна скорости их кристаллизации. Фазовое равновесие – сосуществование термодинамически равновесных фаз, образующих равновесную систему.

Катализаторы – веществ, изменяющие скорость или возбуждающие химические реакции. Системы, в которых работает катализатор, относятся к каталитическим системам. Как правило, катализаторы не смещают химическое равновесие, а в одинаковой степени изменяют скорость прямой и обратной реакции. Катализаторы могут ускорять или замедлять наступление равновесия, но не изменяют константу равновесия.

Основные характеристики катализатора – каталитическая активность и селективность.

Каталитическая активность характеризует изменение скорости данной реакции при введении в реакцию систему катализатора, ее мера – константа скорости реакции.

Селективность – избирательное действие катализатора на определенный вид реакции. Так, при пропускании паров этанола над медным или никелевым катализатором образуется этаналь (альдегид); если катализатор – оксид алюминия, образуется этилен.

Иногда катализатор образуется в ходе реакций, которые получили название автокаталитическими.

Катализаторы могут не только ускорять, но и замедлять скорость реакции. Такие катализаторы называют ингибиторами. Ингибиторы, тормозящие процесс окисления, называют антиокислителями или антиоксидантами. Их применяют для стабилизации бензинов и смазочных масел, предохранения от старения полимерных материалов, предотвращения процессов окисления продуктов питания и увеличения сроков их хранения (например, витамин Е). Некоторые смеси антиоксидантов оказываются более активными, чем каждый антиокислитель в отдельности. Такое явление называется синергизмом. Синергетическим действием обладают и некоторые вещества, не относящиеся к антиокислителям. Например, лимонная и аскорбиновая кислоты в значительной степени повышают активность антиоксидантов, т.е. являются синергистами.

Химические системы, в процессах которых участвуют катализаторы, называют каталитическими.

Катализаторы, находящиеся в системе в том же фазовом состоянии, что и реагенты, называются гомогенными. Механизм гомогенного катализа объясняют на основе теории промежуточных соединений.

Если катализаторы и реагенты находятся в разных фазах и имеют границы раздела, то катализ называется гетерогенным. Механизм гетерогенного катализа сложен. Предполагается, что реакция идет не на всей поверхности, а на активных центрах. Поэтому большое значение имеет способ приготовления катализатора и обработка его поверхности.

Тема 13. Механизмы химических реакций

Практическая работа №1. Основные понятия. Классификация химических реакций и закономерности их протекания. Молекулярность реакции.

Простые реакции – это реакции, которые идут согласно стехиометрическому уравнению, отражающему элементарный акт реакции.

Сложная реакция – это сумма нескольких простых реакций. Уравнение сложной реакции не отражает процесса на молекулярном уровне.

Молекулярность реакции – это число молекул, участвующих в элементарном акте реакции. Для простых реакций, например, $mA + nB \rightarrow pC + qD$ молекулярность равна сумме коэффициентов $m+n$. Реакции могут быть одно-молекулярными, например, $I_2 \rightarrow 2I$, двумолекулярными $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ и редко трехмолекулярными $2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$. Реакции более высокой молекулярности не встречаются.

Порядок реакции равен сумме показателей степеней концентрации в экспериментальном выражении скорости химической реакции. Так, для сложной реакции $mA + nB \rightarrow pC + qD$ экспериментальное выражение скорости реакции имеет вид:

$v_1 = k_1 \times [A]^\alpha \times [B]^\beta$ и порядок реакции равен $(\alpha + \beta)$. При этом α и β находятся экспериментально и могут не совпадать с m и n соответственно, поскольку уравнение сложной реакции не отражает процессов на молекулярном уровне и представляет собой итог нескольких простых реакций. Порядок сложной реакции определяется порядком наиболее медленной его стадии. Порядок простой реакции совпадает с молекулярностью этой реакции.

Например, для реакции $2HI + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + I_2$ экспериментальное выражение скорости записывается в виде $v = k \times [HI] \times [H_2O_2]$. Это обусловлено тем, что указанная реакция является сложной и идет в две стадии:

1. $HI + H_2O_2 \rightarrow HOI + H_2O$ медленно
2. $HOI + HI \rightarrow I_2 + H_2O$ быстро

Тема 13. Механизмы химических реакций

Практическая работа №2. Кинетика общей реакции определяется первой медленной стадией.

Порядок химической реакции. Колебательные реакции. Цепные реакции

Цепные реакции

Некоторые химические реакции протекают необычно. Скорость их зависит от природы и объема сосуда, для некоторых из них характерен порог давления, ниже которого реакция не идет. При определенных условиях реакция ускоряется лавинообразно. Впервые идею о возможности цепного механизма реакций высказал русский ученый Н.А.Шилов в 1905 г. Большой вклад в разработку теории цепных реакций внесли Н.Н. Семенов (Россия) и С.Хиншельвуд (Великобритания).

Цепные реакции начинаются со стадии инициирования, т.е. образования активных частиц – свободных радикалов. Свободные радикалы представляют собой осколки

молекул, имеющие неспаренные электроны. Некоторые свободные радикалы являются свободными при обычных условиях, например CO_2 , другие – при повышенных температурах, например, атомы галогенов, щелочных металлов, третьи — не существуют в виде свободных веществ, например, OH , CH_3 . Свободные радикалы принято обозначать точкой, поставленной рядом с химическими символами.

Образование свободных радикалов (инициирование) происходит в результате воздействия на систему светом, излучением высокой энергии, теплом и т.д. Свободные радикалы могут зарождаться и в результате протекания экзотермических химических реакций. Стадию возникновения радикалов еще называют зарождением цепи. Например, цепная реакция взаимодействия хлора и водорода может начинаться в результате воздействия света на молекулы хлора с образованием свободных атомов хлора.

Потребление энергии на инициирование в цепных реакциях невелико, так как активируются не все молекулы, а только небольшая их доля.

В следующей стадии цепной реакции происходит рост цепи. В результате взаимодействия радикалов с молекулами образуются продукты реакции и новые радикалы, т.е. реакции протекают через цепь последовательных стадий с образованием интермедиатов-радикалов.

В процессе реакции радикалы воспроизводятся и цепная реакция продолжается, т.е. реакция протекает через цепь последовательных стадий, в которых зарождаются и реагируют свободные радикалы. Свободные радикалы весьма реакционноактивны. И энергия активации цепных реакций невелика (0-40 кДж/моль).

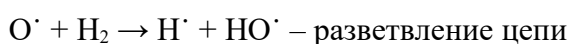
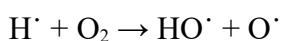
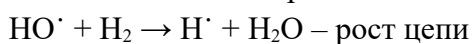
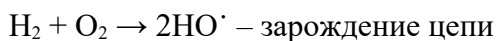
Третьей стадией цепной реакции является обрыв цепи. В результате взаимодействия радикалов на стенках сосудов или на инертных молекулах образуются нейтральные молекулы, например:



Этим объясняется влияние объема и природы сосуда, инертных примесей и других факторов, влияющих на скорость цепных реакций.

Таким образом, цепные реакции идут через стадии: зарождение (инициирование), рост и обрыв цепи. Вследствие образования активных частиц — свободных радикалов, цепные реакции протекают быстрее реакций, идущих по обычному механизму.

Если в ходе цепной реакции вместо одного рождаются два или более радикала, то число радикалов растет и происходит разветвление цепи. Такие реакции называются разветвленными. Вследствие увеличения числа радикалов скорость реакции возрастает лавинообразно и может завершиться взрывом. Например, взрыв гремучего газа протекает по схеме:



Затем возникшие радикалы вызывают двоение новых радикалов, скорость реакции резко возрастает и в конце концов происходит взрыв.

Цепные реакции встречаются довольно часто. По цепному механизму протекают многие реакции в атмосфере. К цепным реакциям относится и горение топлива, т.е. реакция с кислородом, протекающая с выделением теплоты и со световым излучением. В двигателях внутреннего сгорания цепной характер реакции может вызывать микровзрывы (детонацию), для их предупреждения в топливо вводят антидетонаторы, на которых происходит обрыв цепей. При определенных условиях горение водорода и других видов топлива также может привести к взрыву. По цепному механизму протекают реакции

полимеризации многих полимеров, окисления, галогенирования, высокотемпературного разложения углеводородов и др.

Контрольные вопросы

1. От каких факторов зависит скорость химической реакции?
2. Определите приближенно, во сколько раз изменится скорость химической реакции, если температура реакционной среды будет увеличена на 10К? Температурный коэффициент скорости реакции принять равным
3. Каков механизм действия катализаторов?

Примеры решения задач

Пример 5.1. Реакция между веществами А и В выражается уравнением $2A + B = D$. Начальные концентрации составляют: $C_A = 5$ моль/л, $C_B = 3,5$ моль/л. Константа скорости равна 0,4. Вычислите скорость реакции в начальный момент и в тот момент, когда в реакционной смеси останется 60% вещества А.

Решение. По закону действия масс $v = kC_A^2C_B$. В начальный момент скорость $v_1 = 0,4 \cdot 5^2 \cdot 3,5 = 35$. По истечении некоторого времени в реакционной смеси останется 60% вещества А, т. е. концентрация вещества А станет равной $5 \cdot 0,6 = 3$ моль/л. Значит, концентрация А уменьшилась на $5 - 3 = 2$ моль/л. Так как А и В взаимодействуют между собой в соотношении 2:1, то концентрация вещества В уменьшилась на 1 моль и стала равной $3,5 - 1 = 2,5$ моль/л. Следовательно, $v_2 = 0,4 \cdot 3^2 \cdot 2,5 = 9$.

Пример 5.2. При 323 К некоторая реакция заканчивается за 30 с. Определите, как изменится скорость реакции и время ее протекания при 283 К, если температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

Решение. По правилу Вант-Гоффа находим, во сколько раз изменится скорость реакции:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 2^{\frac{283 - 323}{10}} = 2^{-4} = \frac{1}{16}.$$

Скорость реакции уменьшается в 16 раз. Скорость реакции и время ее протекания связаны обратно пропорциональной зависимостью. Следовательно, время протекания данной реакции увеличится в 16 раз и составит $30 \cdot 16 = 480$ с = 8 мин.

Пример 5.3. При некоторой температуре в системе $N_2(г) + 3H_2(г) \rightleftharpoons 2NH_3(г)$ равновесные концентрации составляли (моль/л): $[N_2] = 1,5$; $[H_2] = 1,7$; $[NH_3] = 2,6$.

Вычислите константу равновесия этой реакции и исходные концентрации азота и водорода.

Решение. Константа равновесия данной реакции выражается уравнением

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \quad K_C = \frac{(2,6)^2}{1,5 \cdot (1,7)^3} = 0,92$$

. Подставляя данные задачи, получаем

Исходные концентрации азота и водорода находим на основе уравнения реакции. Согласно уравнению реакции на образование 2 моль NH_3 расходуется 1 моль N_2 . По условию задачи образовалось 2,6 моль NH_3 , на что израсходовалось 1,3 моль N_2 . Учитывая равновесную концентрацию азота, находим его исходную концентрацию $C_{N_2} = 1,5 + 1,3 = 2,8$ моль/л.

По уравнению реакции на образование 2 моль NH_3 необходимо 3 моль H_2 , а для получения 2,6 моль NH_3 требуется $3 \cdot 2,6 / 2 = 3,9$ моль H_2 . Исходная концентрация

водорода равна $C_{H_2} = 1,7 + 3,9 = 5,6$ моль/л. Таким образом, $K_C = 0,92$, исходные концентрации составляли $C_{N_2} = 2,8$ моль/л, $C_{H_2} = 5,6$ моль/л.

Пример 5.4. Реакция протекает по уравнению $A + B \rightleftharpoons D + F$. Определите равновесные концентрации реагирующих веществ, если исходные концентрации веществ А и В соответственно равны 2 и 1,2 моль/л, а константа равновесия реакции $K_C = 1$.

Решение. Так как все вещества в данной реакции реагируют в одинаковых соотношениях, обозначим изменение концентрации всех реагирующих веществ через x . К моменту установления равновесия образовалось x моль D и x моль F и соответственно $[D] = x$; $[F] = x$. По уравнению реакции на столько же уменьшились концентрации А и В, т. е. $[A] = 2 - x$; $[B] = 1,2 - x$. Подставим равновесные концентрации в выражение константы равновесия

$$K_C = \frac{[D][F]}{[A][B]} ; \quad 1 = \frac{x \cdot x}{(2-x)(1,2-x)} ; \quad x = 0,75.$$

Отсюда равновесные концентрации равны: $[D] = 0,75$ моль/л; $[F] = 0,75$ моль/л; $[A] = 2 - 0,75 = 1,25$ моль/л; $[B] = 1,2 - 0,75 = 0,45$ моль/л.

Пример 5.5. Объемный состав реакционной газовой смеси в момент равновесия для реакции $2A \rightleftharpoons 2B + D$ был следующий: 89% А; 7% В; 4% D. Найдите K_p и K_C для этой реакции, если общее давление в системе при температуре 900 К равно 10^5 Па.

Решение. Для реакции, протекающих между газами, при вычислении константы равновесия удобно пользоваться парциальными давлениями реагирующих веществ. Парциальным давлением газа в смеси называется давление, которое производил бы этот газ, занимая при тех же физических условиях объем всей газовой смеси. Общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений газов.

Для данной реакции парциальные давления составляют $P_A = 0,89 \cdot 10^5$ Па, $P_B = 0,07 \cdot 10^5$ Па, $P_D = 0,04 \cdot 10^5$ Па. Подставляем эти значения в выражение константы равновесия:

$$K_p = \frac{P_B^2 P_D}{P_A^2} = \frac{(0,07 \cdot 10^5)^2 \cdot 0,04 \cdot 10^5}{(0,89 \cdot 10^5)^2} = 24,74$$

K_C рассчитываем по уравнению: $K_p = K_C \cdot (RT)^{\nu}$. Так как для данной реакции

$$\Delta \nu = 3 - 2 = 1, \text{ то } K_C = \frac{K_p}{RT} = \frac{24,74}{8,314 \cdot 900} = 0,0033 = 3,3 \cdot 10^{-3}.$$

Таким образом, $K_p = 24,74$; $K_C = 3,3 \cdot 10^{-3}$.

Пример 5.6. Реакция протекает по уравнению $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$. В каком направлении сместится химическое равновесие, если объем системы уменьшить в 3 раза?

Решение. В начальный момент времени скорости прямой и обратной реакции были следующие:

$$v_{пр} = k_1 C_{SO_2}^2 C_{O_2} \quad v_{обр} = k_2 C_{SO_3}^2$$

При уменьшении объема в 3 раза концентрации всех веществ увеличатся в 3 раза. После увеличения концентрации скорость прямой реакции стала

$$v_{пр} = k_1 \cdot (3 C_{SO_2})^2 \cdot (3 C_{O_2}) = k_1 \cdot 9 C_{SO_2}^2 \cdot 3 C_{O_2} = 27 k_1 C_{SO_2}^2 C_{O_2}, \text{ т. е.}$$

$$\text{возросла в 27 раз; а скорость обратной } v_{обр} = k_2 \cdot (3 C_{SO_3})^2 = k_2 \cdot 9 C_{SO_3}^2 = 9 k_2 C_{SO_3}^2,$$

т. е. возросла в 9 раз. Следовательно, равновесие сместится в сторону прямой реакции (вправо).

Пример 5.7. В какую сторону сместится химическое равновесие реакции $A + B \rightleftharpoons D$, если повысить температуру на 30° ? Температурные коэффициенты скорости прямой и обратной реакции соответственно равны 2 и 3.

Решение. При повышении температуры на 30° скорость прямой реакции возрастет

$$\frac{v_{2np}}{v_{1np}} = \gamma_{np}^{10} = 2^3 = 8$$

$$\frac{v_{2обр.}}{v_{1обр.}} = \gamma_{обр.}^{10} = 3^3 = 27$$

в γ_{np} раз, а скорость обратной в $\gamma_{обр.}$ раз. Так как скорость обратной реакции возросла в 27 раз, а скорость прямой в 8 раз, то равновесие этой реакции при повышении температуры сместится в сторону обратной реакции (влево).

Пример 5.8. Как изменятся скорости прямой и обратной реакции, если в системе $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ уменьшить давление в 2 раза? Произойдет ли при этом смещение равновесия? Если да, то в какую сторону?

Решение. До уменьшения давления выражения для скорости прямой и обратной

реакции имели вид: $v_{пр} = k_1 C_{NO}^2 C_{O_2}$ $v_{обр} = k_2 C_{NO_2}^2$

При уменьшении давления в 2 раза концентрации всех реагирующих веществ уменьшаются в 2 раза, так как общий объем системы увеличивается в 2 раза.

Тогда

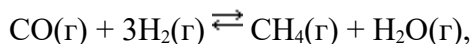
$$v'_{пр} = k_1 \left(\frac{1}{2} C_{NO}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{2} C_{O_2}\right) = \frac{1}{8} k_1 C_{NO}^2 C_{O_2}$$

$$v'_{обр} = k_2 \left(\frac{1}{2} C_{NO_2}\right)^2 = \frac{1}{4} k_2 C_{NO_2}^2$$

В результате уменьшения давления скорость прямой реакции уменьшилась в 8 раз, а скорость обратной в 4 раза. Таким образом, скорость обратной реакции будет в 2 раза больше, чем прямой и смещение равновесия произойдет в сторону обратной реакции, т. е. в сторону разложения NO_2 .

Контрольные вопросы

1. Как изменится скорость прямой и обратной реакции в системе



если концентрации исходных веществ и продуктов реакции уменьшить в 2 раза? В каком направлении сместится равновесие? (Ответ: 16; 4).

2. При нагревании диоксида азота в закрытом сосуде до некоторой температуры равновесие реакции $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ установилось при следующих концентрациях: $[NO_2] = 0,4$ моль/л; $[NO] = 1$ моль/л; $[O_2] = 0,5$ моль/л. Вычислите константу равновесия для этой температуры и исходную концентрацию диоксида азота. (Ответ: 3,125; 1,4 моль/л).

3. Реакция протекает по уравнению $AB \rightleftharpoons A + B$. При некоторой температуре из 1 моль АВ, находящегося в закрытом сосуде емкостью 20 л, разлагается 0,6 моль АВ. Определите константу равновесия. (Ответ: 0,045).

4. Константа равновесия реакции $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ равна 0,16 при 375 К. Равновесная концентрация NO_2 равна 0,09 моль/л. Вычислите равновесную и исходную концентрацию

N₂O₄. Какая часть (в %) N₂O₄ разложилась к моменту наступления равновесия? (Ответ: 0,051 моль/л; 0,096 моль/л; 46,9%).

5. Рассчитайте равновесную концентрацию O₃ и константу равновесия в реакции $3\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(\text{г})$, если начальная масса O₂ равна 24 г, а равновесная концентрация O₂ равна 0,6 моль/л. (Ответ: 0,1 моль/л; 0,046).

6. Используя справочные данные табл. 1 приложения, рассчитайте ΔH⁰ реакции, протекающей по уравнению $2\text{NO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ и определите, в какую сторону сместится равновесие при охлаждении системы.

7. Разложение пентахлорида фосфора происходит по реакции $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. Равновесная газовая смесь содержит 30% Cl₂ по объему. Вычислите парциальные давления газов и K_p для этой реакции, если общее давление в системе составляет 100 кПа. (Ответ: 30 кПа; 30 кПа; 40 кПа; 22,5).

8. Рассчитайте равновесные концентрации газообразных веществ в гетерогенной системе $\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$, если начальная концентрация CO составляла 2 моль/л, константа равновесия K_c=0,6. (Ответ: 1,25 моль/л; 0,75 моль/л.).

9. При состоянии равновесия системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ концентрации веществ были (моль/л): [N₂] = 0,3; [H₂] = 0,9; [NH₃] = 0,4. Рассчитайте, как изменятся скорости прямой и обратной реакции, если давление увеличить в 4 раза. В каком направлении сместится равновесие? (Ответ: 256; 16).

10. В закрытом сосуде установилось равновесие $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Исходные концентрации оксида углерода и паров воды были соответственно равны 0,8 моль/л. Вычислите равновесные концентрации CO, H₂O и H₂, если равновесная концентрация CO₂ равна 0,3 моль/л. Рассчитайте константу равновесия. (Ответ: 0,5 моль/л; 0,5 моль/л; 0,3 моль/л; 0,36).

Тема 14. Свойства разбавленных растворов нелетучих веществ.

Осмотическое давление

Практическая работа №1 Химические системы. Реакции ионного обмена.

Общими являются свойства растворов, которые зависят от концентрации и практически не зависят от природы растворенных веществ. Они также называют коллигативными. Такие свойства могут проявляться в полной мере в идеальных растворах. Идеальным называют раствор, в котором не происходят химические реакции между компонентами, а силы меж-молекулярного взаимодействия между компонентами одинаковы. Соответственно, образование этих растворов не сопровождается тепловым эффектом (ΔH = 0) и каждый компонент ведет себя в растворе независимо от других компонентов. К идеальным растворам по своим свойствам приближаются лишь очень разбавленные растворы, т.е. растворы с очень низкой концентрацией растворенного вещества. К общим свойствам растворов относятся понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором и температуры замерзания, повышение температуры кипения и осмотическое давление. Эти свойства проявляются в случае растворов нелетучих растворенных веществ, т.е. веществ, давлением паров которых можно пренебречь.

Тема 14. Свойства разбавленных растворов нелетучих веществ.

Осмотическое давление

Практическая работа №2. Общие свойства растворов. Закон Рауля.

Закон Рауля

Молекулы нелетучего растворенного компонента раствора препятствуют улетучиванию из раствора молекул растворителя. Французский ученый Р. Рауль открыл закон, согласно которому понижение давления насыщенного пара растворителя А над раствором пропорционально молярной доле растворенного нелетучего вещества χ_B :

$$\Delta p_A = p_A^0 \chi_B \quad \Delta p_A = p_A^0 \chi_B$$

(16)

где p_A^0 , p_A — давления насыщенного пара растворителя над чистым растворителем; Δp_A — разность между давлениями насыщенного пара растворителя над раствором и растворителем.

Из уравнения следует, что с увеличением содержания нелетучего растворенного компонента давление пара растворителя над раствором уменьшается. Из закона Рауля возникают два следствия.

Согласно одному из них температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя. Это обусловлено тем, что давление насыщенного пара растворителя над раствором становится равным атмосферному давлению (условие кипения жидкости) при более высокой температуре, чем в случае чистого растворителя. Повышение температуры кипения пропорционально молярности раствора:

$$(17)$$

где K_3 — эбулиоскопическая постоянная растворителя, μ — молярная концентрация раствора.

Согласно второму следствию из закона Рауля температура замерзания (кристаллизации) раствора ниже температуры замерзания (кристаллизации) чистого растворителя. Это обусловлено более низким давлением пара растворителя над раствором, чем над растворителем. Понижение температуры замерзания (кристаллизации) пропорционально молярности раствора

$$(18)$$

где K_K — криоскопическая постоянная.

Значения K_3 и K_K зависят от природы растворителя.

Осмотическое давление

Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества, называется осмосом. Осмос обусловлен диффузией молекул растворителя через полупроницаемую перегородку, которая пропускает только молекулы растворителя. Молекулы растворителя диффундируют из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный, поэтому концентрированный раствор разбавляется, при этом увеличивается и высота его столба. Количественно осмос характеризуется осмотическим давлением, равным силе, приходящейся на единицу площади поверхности, и заставляющей молекулы растворителя проникать через полупроницаемую перегородку. Оно равно давлению столба раствора в осмометре высотой h . При равновесии внешнее давление уравнивает осмотическое давление. В этом случае скорости прямого и обратного переходов молекул через полупроницаемую перегородку становятся одинаковыми. Если внешнее давление, приложенное к более концентрированному раствору, выше осмотического π , т.е. $p > \pi$, то скорость перехода молекул растворителя из концентрированного раствора будет больше, и растворитель будет переходить в разбавленный раствор (или чистый растворитель). Этот процесс, называемый обратным осмосом, используется для очистки природных и сточных вод, для получения питьевой воды из морской воды. Осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и температуры. Вант-

Гофф предположил, что для осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа

$$p = CRT \quad (19)$$

где p – осмотическое давление; C – молярная концентрация раствора.

Осмоз играет очень важную роль в биологических процессах, обеспечивая поступление воды в клетки и другие структуры.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются изотоническими. Если осмотическое давление выше внутриклеточного, то оно называется гипертоническим, если ниже внутриклеточного — гипотоническим. Например, среднее осмотическое давление крови при 36°C равно 780 кПа.

Гипертонические растворы сахара (сироп) и соли (рассол) широко применяются для консервирования продуктов, так как вызывают удаление воды из микроорганизмов.

Тема 15. Свойства разбавленных растворов нелетучих веществ. Осмотическое давление

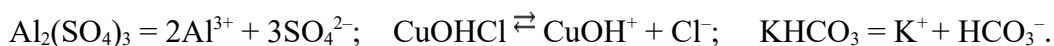
Практическая работа №1. Температуры кипения и кристаллизации растворов.

Ионные уравнения реакций обмена отражают состояние электролита в растворе. **Электролиты** – это вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток. Распад молекул вещества на ионы называется **электролитической диссоциацией**. К электролитам относятся кислоты, основания, соли. **Кислоты** – это электролиты, диссоциирующие в растворах с образованием катионов водорода $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$. **Основания** – электролиты, диссоциирующие в растворах с образованием гидроксид-ионов $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Существуют электролиты, которые могут диссоциировать по типу кислоты и по типу основания. Такие электролиты называются **амфотерными**. К ним относятся гидроксиды амфотерных элементов, а также гидроксиды металлов, находящихся в промежуточной степени окисления, например, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и многие другие. Диссоциацию растворенной части амфотерного гидроксида по обоим типам можно представить следующей схемой:



В насыщенном водном растворе амфотерного гидроксида ионы H^+ , RO^- и R^+ , OH^- находятся в состоянии равновесия, поэтому амфотерные гидроксиды взаимодействуют и с кислотами и с основаниями. При добавлении кислоты равновесие смещается в сторону диссоциации по типу основания, при добавлении основания – в сторону диссоциации по типу кислоты.

Соли – электролиты, которые при растворении в воде диссоциируют, отщепляя положительные ионы, отличные от ионов водорода, и отрицательные ионы, отличные от гидроксид-ионов, например:

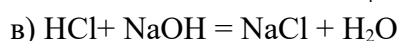
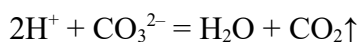
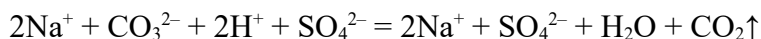
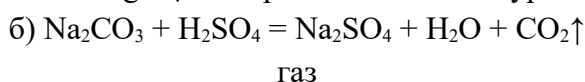
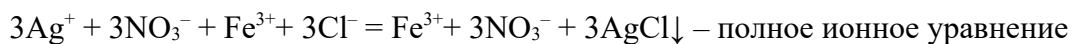
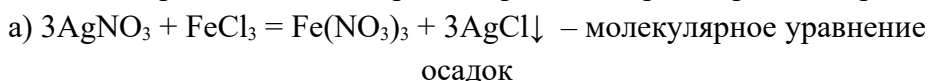


По способности к диссоциации электролиты делят на сильные и слабые. У сильных электролитов в растворе диссоциируют на ионы практически все молекулы, у слабых – лишь часть молекул. К сильным электролитам относятся почти все соли, основания щелочных и щелочноземельных металлов, а из важнейших кислот HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HMnO_4 . К слабым электролитам относятся почти все органические кислоты, например, CH_3COOH , неорганические соединения H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2SiO_3 , HCN , HNO_2 , H_3PO_4 , HF , NH_4OH , H_2O и другие.

Реакции в растворах электролитов протекают между ионами и идут практически необратимо, если в результате реакции образуются осадки, газы и слабые электролиты. Обычно такие реакции изображаются при помощи ионно-молекулярных уравнений, в

которых осадки, газы, слабые электролиты пишутся в виде молекул, хорошо растворимые сильные электролиты – в виде ионов. Одинаковые ионы из обеих частей уравнения исключаются.

Рассмотрим типичные варианты реакций в растворах электролитов.

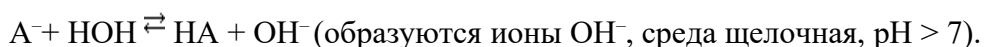


слабый электролит

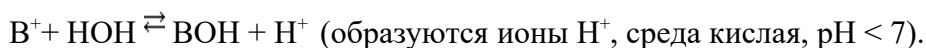


Ионообменные реакции могут проходить между молекулами воды и ионами растворенной соли, что приводит к процессу гидролиза. **Гидролиз** – это *обменное взаимодействие ионов соли с водой, которое приводит к образованию слабого электролита и сопровождается изменением pH-среды*. Суть гидролиза заключается в следующем. При внесении в воду солей, в состав которых входят анионы слабых кислот или катионы слабых оснований, эти ионы связываются с ионами H^+ или OH^- из воды с образованием слабого электролита, в результате чего нарушается равновесие электролитической диссоциации воды $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. В растворе накапливаются ионы H^+ или OH^- , сообщая полученному раствору кислую или щелочную реакцию. Катионы сильных оснований и анионы сильных кислот не образуют с ионами воды слабых электролитов, поэтому соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются. Таким образом, гидролизу подвергаются соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой; слабой кислотой и сильным основанием; слабым основанием и слабой кислотой. В таком случае в растворе могут устанавливаться следующие равновесия:

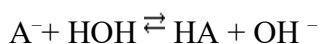
а) при гидролизе аниона (A^-) слабой кислоты:



б) при гидролизе катиона (B^+) слабого основания:



в) при гидролизе катиона слабого основания и аниона слабой кислоты:

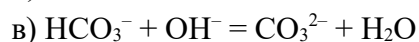


$\text{B}^+ + \text{HON} \rightleftharpoons \text{BON} + \text{H}^+$ (образуются ионы H^+ и OH^- , среда близка к нейтральной, $\text{pH} \approx 7$).

Гидролиз солей, образованных многоосновными кислотами или многокислотными основаниями, протекает ступенчато, причем преимущественно по первой ступени с образованием кислых или основных солей. Введение дополнительного количества ионов H^+ или OH^- в равновесную систему может усилить или подавить процесс гидролиза в соответствии с принципом Ле Шателье.

Примеры решения задач

Пример 6.1. Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:



Решение. При решении подобных заданий следует пользоваться табл. 2 приложения.

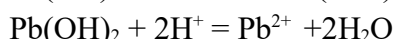
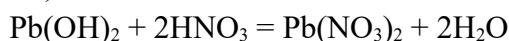
В левой и правой частях данных ионно-молекулярных уравнений указаны ионы, которые образуются при диссоциации сильных электролитов. Следовательно, при составлении молекулярных уравнений следует исходить из соответствующих растворимых сильных электролитов. Например:



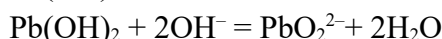
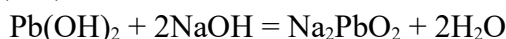
Пример 6.2. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, подтверждающие амфотерный характер гидроксида свинца.

Решение. Амфотерные электролиты могут диссоциировать по типу кислоты и основания, поэтому $\text{Pb}(\text{OH})_2$ может растворяться как в кислоте, так и в щелочи, образуя соответствующие соли:

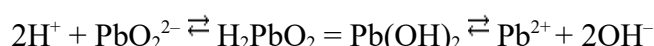
а) растворение $\text{Pb}(\text{OH})_2$ в кислоте



б) растворение $\text{Pb}(\text{OH})_2$ в щелочи

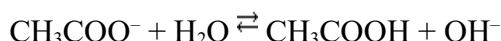


В случае (а) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ выполняет роль основания, поставляя в раствор гидроксид-ионы для образования молекул воды. В случае (б) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ выполняет роль кислоты ($\text{Pb}(\text{OH})_2 = \text{H}_2\text{PbO}_2$), поставляя в раствор катионы водорода. Схема диссоциации $\text{Pb}(\text{OH})_2$ выглядит так:

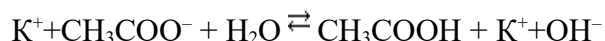


Пример 6.3. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: CH_3COOK , K_2S , CuSO_4 .

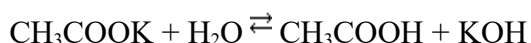
Решение. а) Ацетат калия – соль слабой кислоты и сильного основания. При растворении в воде ацетат калия диссоциирует на ионы K^+ и анионы CH_3COO^- . Катионы K^+ не могут связывать анионы OH^- , так как KOH – сильный электролит. Ионы CH_3COO^- , связываясь с катионами H^+ воды, образуют слабую кислоту CH_3COOH . Гидролиз идет по аниону слабой кислоты. Сокращенное ионно-молекулярное уравнение имеет вид:



Для написания уравнения реакции в полной ионной форме прибавим к левой и правой частям уравнения ионы, не претерпевающие в результате гидролиза никаких изменений. В рассматриваемом примере – это катионы калия.

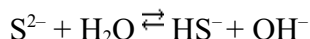


молекулярное уравнение:

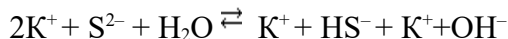


В растворе появляется избыток ионов OH^- , поэтому раствор имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

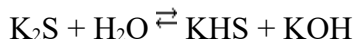
б) Сульфид калия – соль двухосновной слабой кислоты и сильного основания. Анионы слабой кислоты S^{2-} связывают ионы водорода из воды, образуя анионы кислой соли HS^- . Соль гидролизуеться по аниону. Сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



полное ионно-молекулярное уравнение:

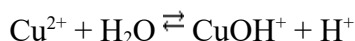


молекулярное уравнение:



Появление избыточного количества ионов OH^- обуславливает щелочную реакцию среды ($\text{pH} > 7$).

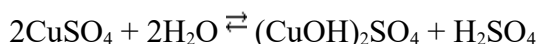
в) Сульфат меди – соль слабого двухкислотного основания и сильной кислоты. Гидролиз такой соли идет по катиону слабого основания с образованием катионов основной соли CuOH^+ . Сокращенное ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



полное ионно-молекулярное уравнение:



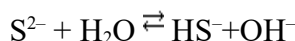
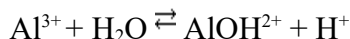
молекулярное уравнение:



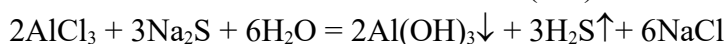
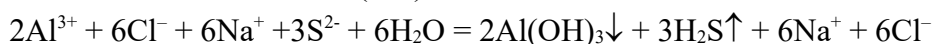
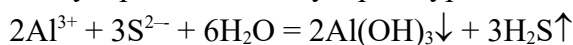
В растворе накопились катионы водорода, которые создадут кислую реакцию среды ($\text{pH} < 7$).

Пример 6.4. Какие продукты получатся при смешивании растворов AlCl_3 и Na_2S ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярное уравнение реакции.

Решение. Соль AlCl_3 гидролизуеться по катиону, Na_2S – по аниону:



Образующиеся ионы H^+ и OH^- связываются в молекулы слабого электролита H_2O , сдвигая гидролитическое равновесие вправо. Гидролиз идет до конца с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2S . Ионно-молекулярные и молекулярное уравнение имеют вид:

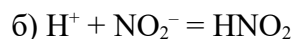


Контрольные вопросы

101. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) K_2S и CuSO_4 ; б) AgNO_3 и NH_4Cl ; в) Na_2SiO_3 и H_2SO_4 ; г) CaCO_3 и HNO_3 .

102. Какие из перечисленных ниже солей подвергаются гидролизу: NaCN , KNO_3 , CuCl_2 , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$? Для каждой из гидролизующихся солей напишите уравнение гидролиза в ионно-молекулярном и молекулярном виде, укажите реакцию среды ее водного раствора.

103. Составьте по два молекулярных уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

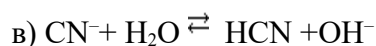
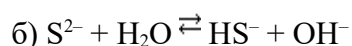
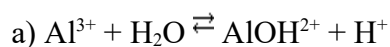


104. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнение гидролиза $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. К раствору добавили следующие вещества: а) H_2SO_4 ; б) KOH . В каком случае гидролиз сульфата хрома усилится? Почему?

105. Какие из солей: K_2SO_4 , Na_2SO_3 , NH_4CN , LiCl , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей. Какое значение pH (>7 <) имеют растворы этих солей?

106. Смешивают попарно растворы: а) KOH и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; б) Li_2CO_3 и HCl ; в) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и KCl ; г) NH_4Cl и KOH . В каких случаях реакции практически пойдут до конца? Представьте их в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

107. Подберите по два уравнения в молекулярном виде к каждому из ионно-молекулярных уравнений:

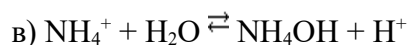
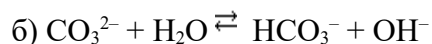
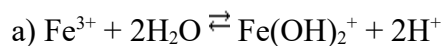


108. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) BaCO_3 и HNO_3 ; б) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и KOH ; в) HCl и K_2S ; г) CH_3COOK и HCl .

109. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза, происходящего при сливании растворов: а) FeCl_3 и Na_2CO_3 ; б) CuSO_4 и K_2CO_3 .

110. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) CH_3COONa и H_2SO_4 ; б) NH_4Cl и NaOH ; в) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и K_2CrO_4 ; г) CaCl_2 и Na_3PO_4 .

111. Подберите по два уравнения в молекулярном виде к каждому из ионно-молекулярных уравнений:

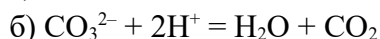
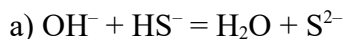


112. Смешивают попарно растворы: а) K_2SO_3 и HCl ; б) Na_2SO_4 и KCl ; в) CH_3COONa и HNO_3 ; г) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и избыток KOH . В каких из приведенных случаев реакции практически пойдут до конца? Составьте для этих реакций молекулярные и ионно-молекулярные уравнения.

113. Какие из веществ будут взаимодействовать с гидроксидом калия: $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, FeCl_3 , H_3PO_4 ? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

114. Какие из приведенных солей: KCN , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, KNO_3 , ZnSO_4 подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей, укажите реакцию среды.

115. Составьте по два молекулярных уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



116. В какой цвет будет окрашен лакмус в водных растворах K_2SO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, Na_2CO_3 , Li_2SO_4 ? Ответ обоснуйте ионно-молекулярными уравнениями соответствующих реакций гидролиза солей.

117. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) K_2SO_3 и HCl ; б) CH_3COOH и KOH ; в) Na_2HPO_4 и $NaOH$; г) $Al(OH)_3$ и KOH .

118. Какие из солей KI , $Cu(NO_3)_2$, KNO_2 , $CrCl_3$ подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей, укажите реакцию среды.

119. Смешивают попарно растворы: а) $Cu(NO_3)_2$ и Na_2SO_4 ; б) $BaCl_2$ и K_2SO_4 ; в) $NaHCO_3$ и $NaOH$; г) $Cu(OH)_2$ и HCl . В каких из приведенных случаев реакции практически пойдут до конца? Составьте для этих реакций молекулярные и ионно-молекулярные уравнения.

120. Какие из приведенных солей: Na_2SO_3 , $AlCl_3$, NH_4NO_2 подвергаются гидролизу по катиону, по аниону, по катиону и аниону? Укажите pH среды, составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

Тема 15. Свойства разбавленных растворов нелетучих веществ. Осмотическое давление

Практическая работа №2. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа

О́смоз — процесс односторонней диффузии через полупроницаемую мембрану молекул растворителя в сторону большей концентрации растворённого вещества (меньшей концентрации растворителя).

Осмотическое давление

Рассмотрим ситуацию, при которой частично проницаемая мембрана (т. е., такая, через которую могут проходить лишь мелкие объекты, например, молекулы растворителя, но не крупные — например, молекулы растворённого вещества) разделяет чистый растворитель и раствор (или два раствора с разными концентрациями). Тогда молекулы растворителя находятся практически в равных физических условиях по обе стороны мембраны, однако в более насыщенном растворе некоего вещества их концентрация, разумеется, меньше, чем в более разбавленном (в котором меньше места в растворе занимают молекулы растворённого вещества). Следовательно, со стороны менее насыщенного раствора через мембрану диффундирует большее число молекул, чем с противоположной стороны. А это значит, что растворитель попросту переходит из менее насыщенного раствора в более насыщенный, разбавляя его (выравнивая концентрации обоих растворов) и создавая давление на мембрану. Процесс этот (он называется осмосом) можно прекратить, оказав определённое давление на более насыщенный раствор (например, при помощи поршня) — это давление и называется осмотическим давлением.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются изотоническими.

Определить осмотическое давление раствора можно по формуле, полученной в 1886 году Я. Х. Вант-Гоффом:

$$\pi = C_{\text{Мв-ва}} \cdot R \cdot T, \text{ где}$$

$C_{\text{Мв-ва}}$ — молярная концентрация раствора, выраженная в $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$, а не в $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$, как обычно;

R — универсальная газовая постоянная;

T — термодинамическая температура системы.

С давлением насыщенного пара тесно связаны такие свойства растворов, как температура кипения и температура замерзания. Жидкость закипает тогда, когда давление насыщенного пара над ней равно внешнему (атмосферному) давлению. Жидкость замерзает тогда, когда давление ее насыщенного пара над жидкостью будет равно давлению насыщенного пара над твердой фазой (льдом). Так как давление насыщенного пара над раствором меньше, чем над чистым растворителем (водой), то для закипания раствора требуется более высокая, а для замерзания – более низкая температура, чем для растворителя (воды) (рис.1). По закону Рауля или следствия из I закона Рауля: “Повышение температуры кипения $\Delta t_{\text{кип}}$ или понижение температуры замерзания (кристаллизации) $\Delta t_{\text{зам}}$ растворов по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально

$$\text{моляльности раствора} \Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m; (5) \Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m; (6) C_m = \frac{n_v}{m_{\text{р-ля}}}, n_v = \frac{m_v}{M_v} \quad (7)$$

где E – эбулиоскопическая (эбулиометрическая) константа, $\text{кг} \cdot \text{град} \cdot \text{моль}^{-1}$, K – криоскопическая (криометрическая) константа, $\text{кг} \cdot \text{град} \cdot \text{моль}^{-1}$, C_m – моляльность, моль/кг .

Измерение температур кипения и замерзания растворов лежит в основе эбулиоскопического и криоскопического методов определения молярных (молекулярных) масс веществ. Подставив в уравнения (5) и (6) данные выражения (7), можно рассчитать молярную массу (г/моль) растворенных веществ - неэлектролитов по формулам:

$$M_v = \frac{K \cdot m_v}{\Delta t_{\text{зам}} \cdot m_{\text{р-ля}}} \quad \text{или} \quad M_v = \frac{E \cdot m_v}{\Delta t_{\text{кип}} \cdot m_{\text{р-ля}}}$$

где K и E – криоскопическая и эбулиоскопическая константы, $\text{кг} \cdot \text{град} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta t_{\text{зам}}$ – понижение температуры замерзания и $\Delta t_{\text{кип}}$ – повышение температуры кипения, определенные экспериментально, m_v – масса растворенного вещества, г ; $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, кг .

Тема 16. Дисперсные системы.

Практическая работа №1. Коллоидные растворы

Истинные растворы содержат молекулы или атомы, размеры которых обычно не превышают $5 \cdot 10^9 \text{ м}$ (5 нм). При увеличении размеров частиц система становится гетерогенной, состоящей из двух или более фаз с сильно развитой поверхностью раздела. Такие системы получили название дисперсных систем.

Все дисперсные системы состоят из сплошной фазы, называемой дисперсионной средой, и прерывистой фазы (частиц), называемой дисперсной фазой. В зависимости от размера частиц дисперсные системы подразделяют на группы:

- а) взвеси (суспензии, эмульсии), у которых частицы имеют размер 1000 нм (10^6 м) и более;
- б) коллоидные системы, размер частиц которых лежит в пределах от 1 до 500 нм ($10^9 \text{ м} - 5 \cdot 10^{11} \text{ м}$).

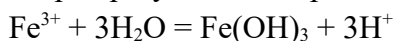
Дисперсные системы также классифицируются по агрегатным состояниям дисперсной фазы и дисперсионной среды (золь, аэрозоль, пена, эмульсия, гель).

Характерной особенностью коллоидных частиц является наличие на их поверхности заряда, обусловленного избирательной адсорбцией ионов. Коллоидная частица включает в себя ядро, адсорбированные ионы, противоионы и растворитель. Существуют лиофильные (гидрофильные) коллоиды, в которых растворитель взаимодействует с ядрами частиц, и лиофобные (гидрофобные) коллоиды, в которых растворитель не взаимодействует с ядром частиц. Растворитель входит в состав гидрофобных частиц лишь

как сольватная оболочка адсорбированных ионов или при наличии стабилизаторов (ПАВ), имеющих лиофобную и лиофильные части.

Ядро состоит из электронейтрального агрегата частиц с адсорбированными ионами элементов, входящих в состав ядра (например, ионами Ag^+ , HS^- , Fe^{3+}). Коллоидная частица кроме ядра имеет противоионы и молекулы растворителя. Адсорбированные ионы и противоионы с растворителем образуют адсорбированный слой. Суммарно заряд частицы равен разности зарядов адсорбированных ионов и противоионов. Вокруг частиц находится диффузный слой ионов, заряд которых равен заряду коллоидной частицы. Коллоидная частица и диффузный слой образуют электронейтральную мицеллу.

Методы получения коллоидных растворов. Для приготовления коллоидных растворов следует получить частицы размером от 1 до 500 нм, подобрать дисперсионную среду, в которой не растворяется вещество частиц, и обеспечить устойчивость частиц. В качестве вещества коллоидных частиц в водных средах служат металлы, оксиды, гидроксиды, сульфиды и другие малорастворимые соединения металлов и неметаллов. Частицы соответствующих размеров получают либо измельчением крупных частиц, либо объединением (конденсацией) атомов, молекул, ионов. В первом методе применяют различные диспергаторы, например коллоидные мельницы. Во втором случае обычно используют методы осаждения: гидролиз, окисление, восстановление, нейтрализация. Например, в результате гидролиза солей железа (III) получают его гидроксид



Для повышения устойчивости коллоидов в раствор вводят стабилизаторы, например ПАВ, или ионы вещества, из которого состоит частица. В природе идут естественные процессы образования коллоидных растворов при взаимодействии воды с глиной, органическими, например гумусовыми, кислотами и другими веществами.

Оптические свойства коллоидных растворов. Если рассматривать путь светового луча, проходящего через совершенно прозрачный коллоидный раствор, сбоку на темном фоне, то он становится видимым. Этот оптический эффект называется конусом Тиндаля. Он вызывается рассеянием света частицами дисперсной фазы коллоидного раствора и является следствием коллоидной степени дисперсности этих частиц. Частицы дисперсной фазы золей по своим размерам меньше длин волн лучей видимого света. Поэтому они рассеивают свет, причем довольно интенсивно, но не отражают его.

Для коллоидных растворов характерно движение частиц дисперсной фазы, вызываемое беспорядочными ударами со стороны молекул среды, находящихся в тепловом движении. Его впервые наблюдал шотландский ботаник Броун. Именно поэтому движение частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде золя называется броуновским. В результате направление движения каждой частицы подвергается непрерывному и притом беспорядочному изменению. Скорости перемещения частиц в коллоидных растворах меньше, чем в истинных (это связано с размерами частиц).

Электрофорез и электроосмос обусловлены наличием разноименного заряда у частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды. На границе раздела фаз возникает двойной электрический слой, состоящий из тонкой (адсорбционной) части и протяженной диффузной части. Между фазами возникает разность потенциалов, называемая электротермодинамическим потенциалом ϕ . Часть скачка потенциала, обусловленная диффузным слоем, называется электрокинетическим или ξ (дзета)-потенциалом. Электрокинетический потенциал определяется толщиной и зарядом диффузного слоя, которые зависят от концентрации и заряда противоионов и температуры. Его значение можно регулировать, например, введением противоионов с высоким значением зарядов.

Кинетические свойства коллоидных растворов определяют их кинетическую устойчивость, которая состоит в том, что концентрация коллоидных растворов одинакова по всему объему системы и при правильном хранении не изменяется во времени.

Электрические свойства коллоидных растворов объясняют их аг-регативную устойчивость, которая проявляется в том, что частицы дисперсной фазы в коллоидном растворе не укрупняются, не слипаются. Сохранение коллоидной степени дисперсности во времени обусловлено прежде всего наличием одноименного электрического заряда частиц дисперсной фазы, вызывающего их взаимное отталкивание. С увеличением электрокинетического потенциала растет устойчивость коллоидных систем.

Наличие электрического заряда у частиц дисперсной фазы приводит к их значительной гидратации (полярные молекулы воды определенным образом ориентируются относительно заряженных частиц и вступают с ними во взаимодействие). Гидратная оболочка заметно снижает поверхностную энергию дисперсной фазы и тем самым уменьшает стремление частиц к укрупнению. Гидратная оболочка приводит также к разобщению частиц в коллоидном растворе, что повышает агрегативную устойчивость, а иногда даже обеспечивает сохранение коллоидной степени дисперсности.

Частицы дисперсной фазы некоторых веществ, склонных к образованию зольей, проявляют большое сродство к молекулам среды H_2O , адсорбируя их в первую очередь. Ядро коллоидной частицы таких зольей имеет собственную гидратную оболочку

Гидрофильные коллоидные растворы приближаются по свойствам к истинным растворам. Это, как правило, золи органического происхождения. Коллоидные растворы большинства неорганических веществ имеют гидрофобный характер.

Агрегативная устойчивость гидрофильных зольей особенно велика, так как при наличии защитного действия одноименного заряда коллоидных частиц и общей гидратной оболочки ядра добавляется еще защитное действие гидратной оболочки ядра.

Гели и твердые коллоиды. При длительном хранении гидрофильные золи переходят в особое “студнеобразное” коллоидное состояние. В таком виде их называют гелями. Структура геля такова, что мицеллы не разрушаются, а просто связываются друг с другом, образуя своеобразные ячейки, внутри которых сохраняется среда H_2O . Гель можно высушить, превратив его в твердый коллоид.

Примером гидрофильного золья может служить золь желатина. При набухании его в воде образуется гель. При нагревании геля («студня») образуется золь. Все процессы обратимы.

Сохранение во всех состояниях мицеллярной структуры связано с высокой устойчивостью гидрофильной коллоидной системы.

Коагуляция коллоидных растворов. Устойчивость золья можно нарушить, устранив одноименный заряд коллоидных частиц и защитную гидратную оболочку.

Уменьшение заряда частицы приведет, в свою очередь, к уменьшению числа молекул воды в гидратной оболочке коллоидной частицы. Устойчивость коллоидной системы нарушится. При некоторых условиях число противоионов в коллоидной частице может стать таким, что их заряд полностью нейтрализует заряд зарядообразующих ионов, т. е. коллоидная частица станет незаряженной. При этом ξ -потенциал становится равным нулю. Такое состояние коллоидной частицы называется изoeлектрическим. Гидратная оболочка частицы в изoeлектрическом состоянии в значительной мере разрушена. Коллоидные частицы не защищены и при столкновениях слипаются, укрупняются. Процесс укрупнения частиц, потеря агрегативной устойчивости золья называется коагуляцией. Коагуляция золья приводит к потере его кинетической устойчивости, которая выражается в образовании осадка.

Одним из основных методов коагуляции служит введение в коллоидную систему электролита, имеющего противоионы по отношению к заряженным коллоидным частицам. Например, в растворе с отрицательно заряженными коллоидными частицами вводят сульфаты алюминия или железа. В результате заряд коллоидных частиц нейтрализуется. Кроме того при этом происходит гидратация ионов электролита за счет

молекул H_2O из дисперсионной среды. Результатом является нарушение устойчивости золя, сопровождающееся его коагуляцией. Коагуляцию также проводят путем анодного растворения алюминия и железа с переходом в раствор ионов Al^{3+} и Fe^{2+} .

Коллоидные растворы в природе и технике. В природной воде содержится часть примесей в коллоидном состоянии. Поэтому воду, используемую для коммунальных нужд, электростанций, строительства подвергают обработке, вызывающей коагуляцию коллоидных частиц. Дымовые газы электростанций, металлургических заводов и других предприятий представляют собой аэрозоли. Для их коагуляции применяется электрогазоочистка методом электрофореза при очень высоких напряжениях поля. Можно разделить коллоидные частицы и ионы через мембрану, проницаемую для молекул и ионов и непроницаемую для коллоидных частиц. Такой метод разделения называется диализом. Он, например, лежит в основе действия аппарата «искусственная почка».

Вместе с тем, коллоидные растворы находят очень широкое применение в технике, медицине и сельском хозяйстве. Многие лекарственные вещества, пищевые продукты, парфюмерные товары, средства борьбы с сельскохозяйственными вредителями и сорняками применяются в коллоидном состоянии. В коллоидном состоянии находятся многие составные части живых организмов: кровь, лимфа, внутриклеточная жидкость. Поэтому для лечения некоторых болезней широко используется введение в организм лекарств методом электрофореза.

Контрольные вопросы

1. Какие типы дисперсных систем вы знаете?
2. Объясните механизм устойчивости коллоидных систем.
3. Что такое электрофорез? Укажите области его применения.
4. Что такое коагуляция? Какие способы коагуляции вы знаете?

Тема 16. Дисперсные системы.

Практическая работа №2. Понятие о дисперсных системах. Типы дисперсных систем.

Дисперсными называют системы, состоящие из множества малых частиц, распределенных в жидкой, твердой или газообразной среде.

Понятие «дисперсный» происходит от лат. *dispersus* - раздробленный, рассеянный.

Для всех дисперсных систем характерны два основных признака: высокая раздробленность (дисперсность) и гетерогенность.

Гетерогенность дисперсных систем проявляется в том, что эти системы состоят из двух (или более) фаз: дисперсной фазы и дисперсионной среды. Дисперсная фаза - это раздробленная фаза. Она состоит из частиц нерастворимого тонкоизмельченного вещества, распределенных по всему объему дисперсионной среды.

Высокая дисперсность придает веществам новые качественные признаки: повышенную реакционную способность и растворимость, интенсивность окраски, светорассеяние и т. п. Большая поверхность раздела создает в этих системах большой запас поверхностной энергии, которая делает их термодинамически неустойчивыми, чрезвычайно реакционноспособными. В них легко протекают самопроизвольные процессы, приводящие к снижению запаса поверхностной энергии: адсорбция, коагуляция (слипание дисперсных частиц), образование макроструктур и т. п. Таким образом, самые важные и неотъемлемые черты всякой дисперсной системы - гетерогенность и высокая дисперсность - полностью определяют свойства и поведение этих систем.

Классификацию дисперсных систем проводят на основе различных признаков, а именно: по размеру частиц, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы между собой и со средой.

Классификация по размеру частиц (дисперсности)

Дисперсность D является основной характеристикой дисперсной системы и мерой раздробленности вещества. Математически дисперсность определяют как величину, обратную размеру частицы:

$$D = 1/a,$$

где a — размер частицы (диаметр или длина ребра), м⁻¹.

С другой стороны, для характеристики степени раздробленности служит величина удельной поверхности $S_{уд}$. Удельную поверхность находят как отношение поверхности S частицы к ее объему V или массе m : $S_{уд} = S/V$ или $S_{уд} = S/m$. Если удельную поверхность определяют по отношению к массе частицы раздробленного вещества, то ее размерность м²/кг, если же по отношению к объему, то размерность совпадает с размерностью дисперсности (м⁻¹).

Физический смысл понятия «удельная поверхность» заключается в том, что это суммарная поверхность всех частиц, общий объем которых составляет 1м³ или общая масса которых равна 1 кг.

По дисперсности системы подразделяют на типы:

- 1) грубо-дисперсные (грубые взвеси, суспензии, эмульсии, порошки) с радиусом частиц 10^{-4} - 10^{-7} м;
- 2) коллоидно-дисперсные (золи) с размером частиц 10^{-7} - 10^{-9} м;
- 3) молекулярные и ионные растворы с размером частиц менее 10^{-9} м.

В коллоидных системах достигается высшая степень раздробления вещества, при которой еще сохраняются понятия «фаза» и «гетерогенность». Уменьшение размера частиц еще на порядок переводит системы в гомогенные молекулярные или ионные растворы.

Дисперсность влияет на все основные свойства дисперсных систем: кинетические, оптические, каталитические и т. д.

Свойства дисперсных систем сопоставлены в табл. 1.2.

Т а б л и ц а 1.2. Свойства дисперсных систем разных типов

Грубодисперсные системы	Коллоидно-дисперсные системы	Молекулярные и ионные (истинные) растворы
Непрозрачны е - отражают свет	Прозрачные опалесцирующие - рассеивают свет, дают конус Тиндаля	Прозрачные неопалесцирующие, конус Тиндаля не наблюдается
Частицы не проходят через фильтр	Частицы проходят через бумажный	Частицы проходят через бумажный

	фильтр	фильтр
Частицы задерживаются ультрафильтрами	Частицы задерживаются ультрафильтрами	Частицы проходят через ультрафильтры
Гетерогенные	Гетерогенные	Гомогенные
Неустойчивы кинетически и термодинамически	Относительно устойчивы кинетически	Устойчивы кинет. и термодинамически
Стареют во времени	Стареют во времени	Не стареют
Частицы видны в оптический микроскоп	Частицы видны в электрон. Микроскоп и ультрамикроскоп	Частицы не видны в современные микроскопы

Помимо размера частиц большое значение для свойств дисперсных систем имеет геометрическая форма частиц. В зависимости от условий дробления вещества форма частиц дисперсной фазы может быть очень разнообразной. Один м³ исходного вещества принципиально возможно раздробить на кубики с длиной ребра $l=10^{-8}$ м, вытянуть в нить с сечением $10^{-8} \times 10^{-8}$ м или расплющить в пластину (пленку) толщиной 10^{-8} м. В каждом из этих случаев система будет дисперсной со всеми присущими признаками.

Удельная поверхность частиц кубической формы возрастает от исходного значения в 6 м² до значения, определяемого по формуле

$$S_{уд} = S/V = 6l^2 / l^3 = 6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$$

Для нитей $S_{уд} = 4 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$; для пленки $S_{уд} = 2 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$.

Частицы кубической, шарообразной или близкой к ним неправильной формы характерны для многих коллоидных растворов - золей и более грубодисперсных систем – эмульсий.

Классификация по агрегатному состоянию фаз

Наиболее распространена классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Каждая из этих фаз может быть в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Поэтому возможно существование восьми типов коллоидных систем (табл. 1.3). Система «газ в газе» не входит в это число, так как является гомогенной молекулярной, в ней отсутствуют границы раздела. Высокодисперсные коллоидные растворы, относящиеся к типу систем т/ж, носят название золей (от лат. solutio - раствор). Золи, у которых дисперсионной

средой является вода, называют гидрозолями. Если дисперсионной средой служит органическая жидкость, коллоидный раствор носит название органозоля. Эти последние, в свою очередь, подразделяют на алкозоли, бензозоли, этерозоли и т.п., в которых дисперсионной средой являются соответственно спирт, бензол, эфир и т. д. В зависимости от агрегатного состояния дисперсионной среды различают лиозоли - золи с жидкой дисперсионной средой (от греч. *lios* — жидкость), аэрозоли - золи с газообразной дисперсионной средой, твердые золи - системы типа т/т. Грубодисперсные системы типа т/ж называют суспензиями, типа ж/ж – эмульсиями.

Таблица 2..2. Основные типы дисперсных систем

Дисп фаза	Дисп.среда	Обознач.	Примеры
Газ	Газ		Не существ.
Жидкость	»	ж/г	Туман, облака, аэрозоли жидких лекарств
Твердое тело	»	т/г	Дым, пыль, порошки, аэрозоли твердых лекарств
Газ	Жидкость	г/ж	Пены, газовые эмульсии
Жидкость	«	ж/ж	Эмульсии (молоко, лекарственные эмульсии)
Твердое тело	«	т/ж	Суспензии, коллоидные растворы
Газ	Твердое тело	г/т	Твердые пены, хлеб, пемза, силикагель, активные угли
Жидкость	«	ж/т	Жемчуг, капиллярные системы, цементный камень, гели
Твердое тело	«	т/т	Цветные стекла,

			минералы, сплавы
--	--	--	---------------------

Классификация по отсутствию или наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы

По кинетическим свойствам дисперсной фазы все дисперсные системы можно подразделить на два класса: свободно-дисперсные, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться (лиозоли, аэрозоли, суспензии, эмульсии), и связно-дисперсные, в которых одна из фаз структурно закреплена и не может перемещаться свободно. К этому классу относят гели и студни, пены, капиллярно-пористые тела (диафрагмы), твердые растворы и др.

Классификация по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой

Для характеристики взаимодействия между веществом дисперсной фазы и жидкой дисперсионной средой служат понятия «лиофильность» и «лиофобность». Под взаимодействием фаз дисперсных систем подразумевают процессы сольватации (гидратации), т. е. образование сольватных (гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы. Системы, в которых сильно выражено взаимодействие частиц дисперсной фазы с растворителем, называют *лиофильными* (по отношению к воде — *гидрофильными*). Если частицы дисперсной фазы состоят из вещества, слабо взаимодействующего со средой, системы являются *лиофобными* (по отношению к воде — *гидрофобными*). Термин «лиофильный» происходит от греч. *lyo* - растворяю и *philia* - любовь; «лиофобный» от *lyo* - растворяю и *phobia* - ненависть, что означает «не любящий растворения». Хорошо сольватирующиеся лиофильные дисперсные системы образуются путем самопроизвольного диспергирования. Такие системы термодинамически устойчивы. Примерами таких систем являются дисперсии некоторых глин и поверхностно-активных веществ (ПАВ), растворы высокомолекулярных веществ (ВМВ).

У гидрофобных золь частицы состоят из труднорастворимых соединений, отсутствует или слабо выражено сродство дисперсной фазы к растворителю. Такие частицы плохо сольватированы. Гидрофобные золи являются основным классом коллоидных растворов, у которых ярко выражены гетерогенность и высокая удельная поверхность.

Тема 17. Окислители и восстановители в ОВР. Классификация и методы составления уравнений ОВР

Практическая работа №1. Степень окисления. Правила ее определения. Процессы окисления и восстановления.

Реакции, в результате которых изменяется степень окисления элементов, называются окислительно-восстановительными. Под степенью окисления (с.о.) понимают заряд элемента в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. Определение степени окисления проводят, используя следующие положения:

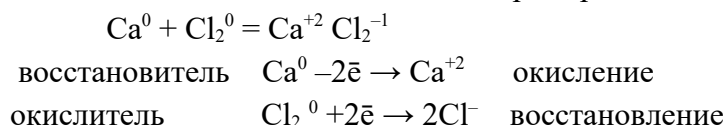
1. Степень окисления элемента в простом веществе, например, в Zn , Ca , H_2 , Br_2 , S , O_2 равна нулю.
2. Степень окисления кислорода в соединениях обычно равна -2 . Исключения составляют пероксиды $\text{H}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$, $\text{Na}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$ и фторид кислорода O^{+2}F_2 .
3. Степень окисления водорода в большинстве соединений равна $+1$, за исключением солеобразных гидридов, например, $\text{Na}^{+1}\text{H}^{-1}$.

- Постоянную степень окисления имеют щелочные металлы (+1); щелочноземельные металлы, бериллий и магний (+2); фтор (–1).
- Алгебраическая сумма степеней окисления элементов в нейтральной молекуле равна нулю, в сложном ионе – заряду иона.

В качестве примера рассчитаем с.о. марганца в соединении K_2MnO_4 и хрома в анионе $Cr_2O_7^{2-}$

$$\begin{array}{lll} K_2^{+1} Mn^x O_4^{-2} & 2(+1) + x + 4(-2) = 0 & x = +6 \\ (Cr_2^x O_7^{-2})^{2-} & 2x + 7(-2) = -2 & x = +6 \end{array}$$

Любую окислительно-восстановительную реакцию можно разделить на две полуреакции: окисление и восстановление, например



Окисление – процесс отдачи электронов, сопровождающийся повышением степени окисления элемента. **Восстановление** – процесс присоединения электронов, сопровождающийся понижением степени окисления элемента. Окисление и восстановление – взаимосвязанные процессы, протекающие одновременно. **Окислителями** называют вещества (атомы, молекулы или ионы), которые в процессе реакции присоединяют электроны, **восстановителями** – вещества, отдающие электроны.

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярный, внутримолекулярный и диспропорционирования. В межмолекулярных реакциях окислитель и восстановитель содержатся в разных молекулах. В случае внутримолекулярных реакций окислитель и восстановитель находятся внутри одной молекулы. В реакциях диспропорционирования один и тот же элемент является окислителем и восстановителем, т.е. сам себя окисляет и восстанавливает, находясь при этом в составе одной молекулы.

Примеры решения задач

Пример 7.1. Исходя из степени окисления азота в соединениях NH_3 , KNO_2 , KNO_3 , определите, какое из них может быть только восстановителем, только окислителем и какое из них может проявлять и окислительные и восстановительные свойства?

Решение. Возможные степени окисления азота: –3, –2, –1, 0, +1, +2, +3, +4, +5. В указанных соединениях с.о. азота равны: –3 (низшая), +3 (промежуточная), +5 (высшая). Следовательно, NH_3 – только восстановитель, KNO_2 – и окислитель и восстановитель, KNO_3 – только окислитель.

Пример 7.2. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) HBr и H_2S ; б) MnO_2 и HCl ; в) MnO_2 и $NaBiO_3$?

Решение. а) Степень окисления в HBr с.о. (Br) = –1 (низшая); в H_2S с.о. (S) = –2 (низшая). Так как бром и сера находятся в низшей степени окисления, то они могут проявлять только восстановительные свойства и реакция между ними невозможна; б) в MnO_2 с.о. (Mn) = +4 (промежуточная); в HCl с.о. (Cl) = –1 (низшая). Следовательно, взаимодействие этих веществ возможно, причем MnO_2 является окислителем; в) в MnO_2 с.о. (Mn) = +4 (промежуточная); в $NaBiO_3$ с.о. (Bi) = +5 (высшая). Взятые вещества могут взаимодействовать. MnO_2 в этом случае будет восстановителем.

Пример 7.3. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме:

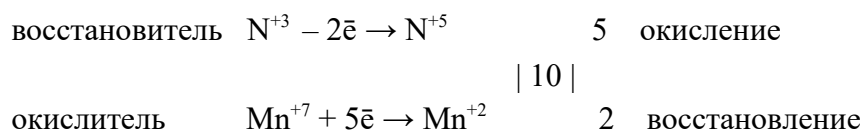


Определите окислитель и восстановитель. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты.

Решение. Определяем степени окисления тех элементов, которые ее изменяют:



Составляем электронные уравнения процессов окисления и восстановления, определяем окислитель и восстановитель:

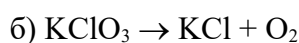


Уравниваем реакцию методом электронного баланса, суть которого заключается в том, что общее число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем. Находим общее наименьшее кратное для отданных и принятых электронов. В приведенной реакции оно равно 10. Разделив это число на 5, получаем коэффициент 2 для окислителя и продукта его восстановления, а при делении 10 на 2 получаем коэффициент 5 для восстановителя и продукта его окисления. Коэффициенты перед веществами, атомы которых не меняют свои степени окисления, находим подбором.

Уравнение реакции будет иметь вид:

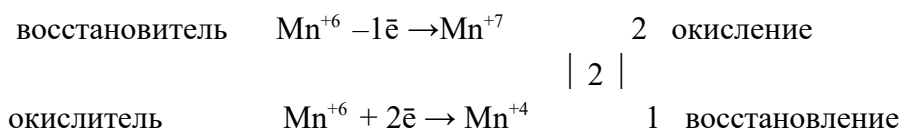
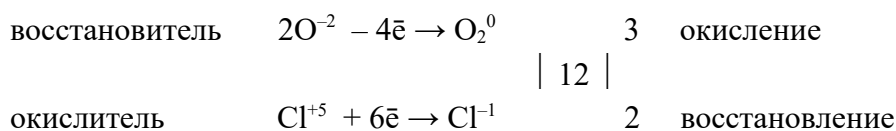
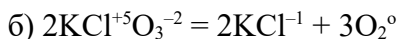
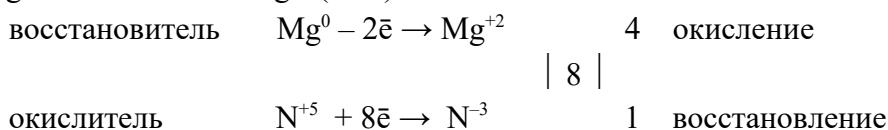
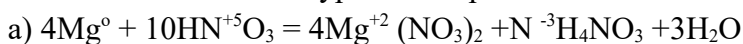


Пример 7.4. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, идущих по схемам:



В каждой реакции определите окислитель и восстановитель, расставьте коэффициенты, укажите тип каждой реакции.

Решение. Составляем уравнения реакций:



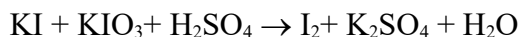
Как видно из представленных уравнений в реакции (а) окислитель и восстановитель — разные элементы в молекулах двух разных веществ, значит, данная реакция относится к типу межмолекулярных окислительно-восстановительных реакций. В

реакции (б) окислитель – хлор и восстановитель – кислород содержатся в одной молекуле – реакция внутримолекулярная. В реакции (в) роль окислителя и восстановителя выполняет марганец, следовательно, это реакция диспропорционирования.

Контрольные вопросы

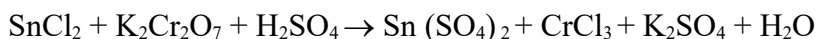
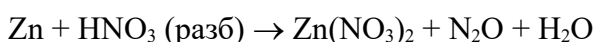
121. Исходя из степени окисления серы в веществах: S, H₂S, Na₂SO₃, H₂SO₄, определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какие могут быть и окислителем и восстановителем. Почему?

На основании электронных уравнений подберите коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



Определите тип окислительно-восстановительной реакции.

122. Реакции выражаются схемами:

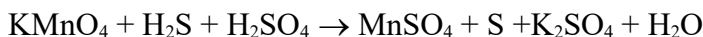


Составьте электронные уравнения, подберите коэффициенты, укажите, какое вещество в каждой реакции является окислителем, какое восстановителем.

123. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисление или восстановление происходит при следующих превращениях:



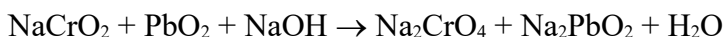
Реакция выражается схемой:



Определите окислитель и восстановитель, на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции.

124. Могут ли протекать окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) Cl₂ и H₂S; б) KBr и KBrO₃; в) HI и NH₃? Почему?

На основании электронных уравнений подберите коэффициенты, определите тип окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме:

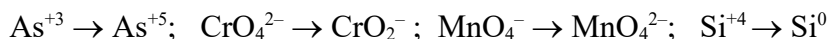


125. Исходя из степени окисления железа, определите, какое из веществ может быть только восстановителем, только окислителем и какое – и окислителем и восстановителем: FeSO₄, Fe₂O₃, K₂FeO₄. Почему?

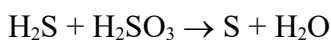
На основании электронных уравнений подберите коэффициенты для веществ в уравнении реакции, идущей по схеме:



126. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисление или восстановление происходит при следующих превращениях:



На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в реакции, идущей по схеме:

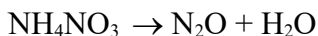
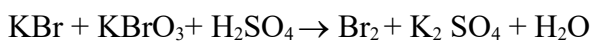


127. Реакции выражаются схемами:

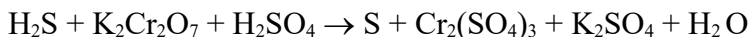


Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель в каждой реакции. К какому типу относится каждая из приведенных реакций?

128. См. условие задания 127.

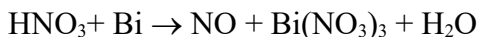


129. См. условие задания 127.

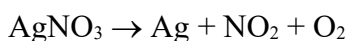


130. Исходя из степени окисления хлора, определите, какое из соединений: Cl_2 , HCl , HClO_4 – только окислитель, только восстановитель и какое из них может иметь функцию и окислителя и восстановителя. Почему?

На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:

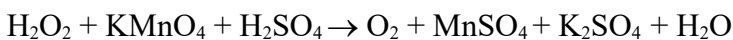


131. См. условие задания 127.

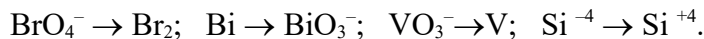


132. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) H_2S и Br_2 ; б) HI и HIO_3 ; в) KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$? Почему?

На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



133. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисление или восстановление происходит при следующих превращениях:



На основании электронных уравнений подберите коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



134. См. условие задания 127.



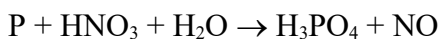
135. Могут ли идти окислительно-восстановительные реакции между следующими веществами а) PbO_2 и KBiO_3 ; б) H_2S и H_2SO_3 ; в) H_2SO_3 и HClO_4 ? Почему?

На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:

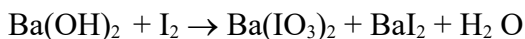


Определите тип окислительно-восстановительной реакции.

136. См. условие задания 127.



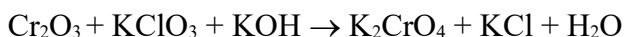
137. См. условие задания 127.



138. См. условие задания 127.

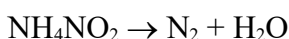
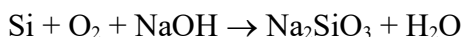


139. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, идущих по схемам:



Укажите окислитель и восстановитель в каждой реакции, определите ее тип.

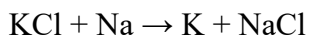
140. См. условие задания 139.



Тема 18. Химия s-, p-, d-элементов

В атомах s-элементов электроны заполняют s-подуровень внешнего уровня. В периодической системе есть 14 s-элементов (включая водород и гелий). Они, в частности, образуют IA и IIA группы периодической системы.

Химия элементов IA группы. Элементы IA группы, называемые щелочными металлами, имеют электронную формулу ns^1 . Они являются сильными восстановителями. Для них характерна степень окисления +1. В этой степени окисления атомы щелочных металлов устойчивы и восстанавливаются с большим трудом. В природе щелочные металлы находятся в виде соединений – солей: хлоридов, сульфатов, карбонатов, силикатов и т.д. Из-за устойчивости соединений щелочных металлов в их степени окисления +1, эти металлы можно получить лишь электролизом расплавов их солей или действием более сильных восстановителей. Например, натрий получают электролизом расплава NaCl, а калий – пропусканием паров натрия через хлорид калия при 800°C:



Щелочные металлы мягкие, легко режутся ножом, на свежем срезе имеют серебристую окраску. Все они легкие и легкоплавкие металлы с хорошей электропроводностью. В парообразном состоянии атомы щелочных металлов образуют молекулы E_2 , например, Na_2 . В кристаллическом состоянии для щелочных металлов характерны объемно-центрированные кубические решетки.

Контрольные вопросы

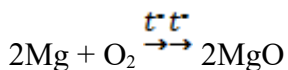
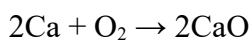
1. Какую степень окисления проявляет водород в гидридах щелочных металлов?
2. В какие цвета окрашивают бесцветное пламя горелки соли щелочных металлов?

Химия элементов IIA группы

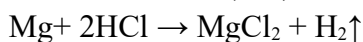
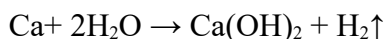
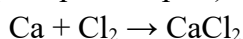
Элементы IIA группы имеют электронную формулу ns^2 . Все они являются металлами, сильными восстановителями, несколько менее активным, чем щелочные металлы. Для них характерна степень окисления +2 и валентность 2. При образовании ковалентной связи происходит $s \rightarrow p$ возбуждение электрона и sp -гибридизация АО. Элементы IIA группы можно разделить на три части: 1) щелочноземельные металлы Ca, Sr, Ba, Ra, основания которых являются щелочами, 2) Mg, основание которого мало растворимо в воде, 3) Be, основание которого является амфотерным основанием. В природе элементы IIA группы находятся в виде солей: сульфатов, карбонатов, фосфатов, силикатов. Эти элементы получают электролизом расплавов их солей. Элементы IIA группы представляют собой легкие серебристые металлы, более твердые, чем щелочные металлы.

Химические свойства элементов

Элементы IIА группы – менее активные восстановители, чем щелочные металлы. Их восстановительные свойства увеличиваются от бериллия к радю. Кислород воздуха окисляет Ca, Sr, Ba, Ra при обычной температуре. Mg и Be покрыты оксидными пленками и окисляются кислородом только при нагревании:

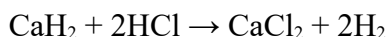
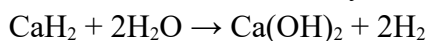


Активные восстановители, металлы IIА группы, реагируют с неметаллами (например, с хлором), водой, кислотами:

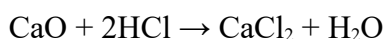
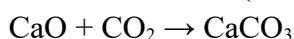
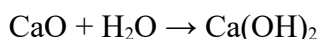
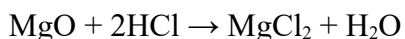
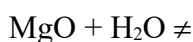
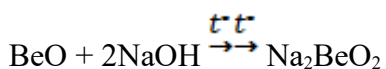
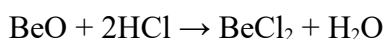
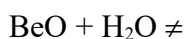


Химические свойства соединений

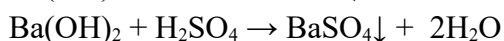
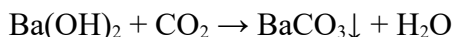
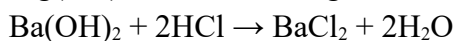
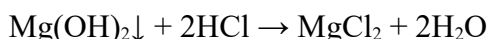
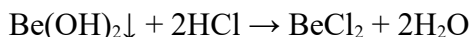
Гидриды щелочно-земельных металлов являются ионными солеобразными соединениями и взаимодействуют с водой и кислотами:



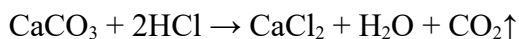
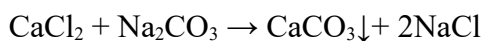
Оксиды щелочно-земельных металлов Ca, Sr, Ba, Ra растворяются в воде с образованием щелочей. Оксид магния – мало растворим в воде и имеет только основные свойства. Нерастворимый в воде оксид бериллия имеет амфотерные свойства.



Гидроксиды Ca, Sr, Ba, Ra являются щелочами, гидроксид Mg – малорастворимый основной гидроксид, гидроксид Be – амфотерный гидроксид.



Карбонаты и сульфаты элементов IIА группы малорастворимы в воде. Карбонаты растворяются в кислотах:



Содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} обуславливает жесткость воды: временную, если есть гидрокарбонаты Ca и Mg, и постоянную, если в воде есть хлориды или сульфаты Ca и Mg. При кипячении жесткая вода смягчается за счет уменьшения временной жесткости воды:



Жесткость воды (Ж) измеряется в миллимолях эквивалентов солей в 1 литре воды: $\text{Ж} = 1000 \times \text{C}_\Sigma$, где C_Σ – молярная концентрация эквивалентов (нормальность) солей в воде.

Соли BaCl_2 и BaCO_3 ядовиты и используются в качестве инсектицидов. Магний является важным конструкционным материалом, является микроэлементом, входит в состав хлорофилла. Гашеная известь используется в строительстве. Соли кальция, например, $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс – используется для гипсования засоленных почв.

Контрольные вопросы

1. Что обуславливает жесткость воды? Как вычислить ее величину?
2. Кратко охарактеризуйте применение солей щелочных и щелочно-земельных металлов в промышленности, сельском хозяйстве и в быту.

Химия р-элементов

В атомах р-элементов электроны заполняют р-подуровень внешнего уровня. В периодической системе есть 30 р-элементов. У атомов р-элементов, расположенных в главных подгруппах III – VIII групп. У р-элементов являются валентными не только р-, но и s-электроны внешнего уровня. Высшая степень окисления атомов р-элементов равна номеру группы.

Химия элементов IIIA группы

Элементы IIIA группы имеют электронную формулу ns^2np^1 . Они являются значительно менее активными восстановителями, чем щелочноземельные металлы. Для них характерна степень окисления +3, и валентность 3. При образовании ковалентной связи происходит $s \rightarrow p$ возбуждение электрона и sp^2 гибридизация АО. В группе сверху вниз растут металлические свойства элементов, растут восстановительные свойства их атомов. Увеличиваются основные свойства гидроксидов и уменьшаются их кислотные свойства (табл. 5).

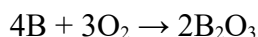
Таблица 5. Свойства атомов элементов IIIA группы и их соединений

Элементы	Оксиды	Гидроксиды
B - неметалл	B_2O_3 - кислотный	H_3BO_3 - кислота
Al - металл	Al_2O_3 - амфотерный	$\text{Al}(\text{OH})_3$ - амфотерный
Ga - металл	Ga_2O_3 - амфотерный	$\text{Ga}(\text{OH})_3$ - амфотерный
In - металл	In_2O_3 - амфотерный	$\text{In}(\text{OH})_3$ - амфотерный
Tl - металл	Tl_2O_3 - основной	$\text{Tl}(\text{OH})_3$ - основание

Соединения Ti^{3+} являются сильными окислителями и восстанавливаются до соединений Ti^+ .

Свойства бора и его соединений

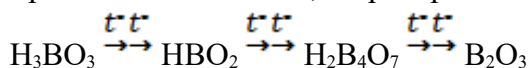
Бор находится в природе в виде соединений, например, буры – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$. Бор является неметаллом. При нагревании взаимодействует с кислородом:



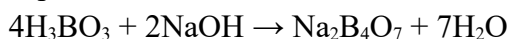
Оксид бора является кислотным оксидом и растворяется в воде с образованием слабой ортоборной кислоты:



Ортоборная кислота H_3BO_3 при нагревании последовательно разлагается до метаборной кислоты HBO_2 , тетраборной кислоты $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и борного ангидрида B_2O_3 .



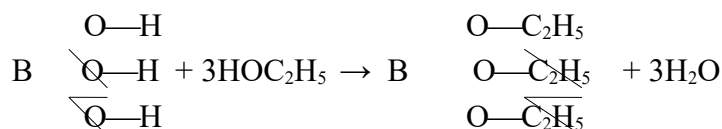
Ортоборная кислота H_3BO_3 взаимодействует с щелочами и образует соли тетраборной кислоты:



Сильные кислоты при взаимодействии с тетраборатом натрия вытесняют слабую ортоборную кислоту:



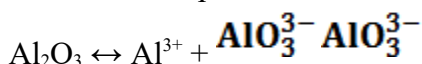
Ортоборная кислота взаимодействует с этанолом в присутствии концентрированной серной кислоты с образованием борно-этилового эфира, который горит зеленым пламенем.



Бор является микроэлементом. Микроэлементы (или микроудобрения) – это соединения В, Cu, Mn, Co, Mo и др. Они повышают активность ферментов, катализируют биохимические процессы, способствуют синтезу белков и нуклеиновых кислот, витаминов, сахаров и крахмала, влияют на фотосинтез, ускоряют рост растений и созревание семян. Соединения бора влияют на углеводный обмен и необходимы для нормального роста и образования семян.

Свойства алюминия и его соединений

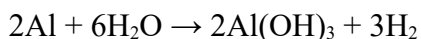
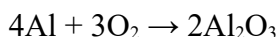
В промышленности алюминий получают электролизом расплава боксита Al_2O_3 в криолите Na_3AlF_6 при 960°C .



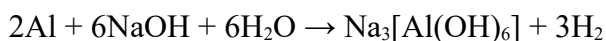
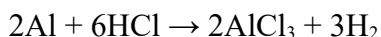
На катоде идет восстановление: $\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}$

На аноде идет окисление: $4\text{AlO}_3^{3-} - 12\text{e} \rightarrow 3\text{O}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$

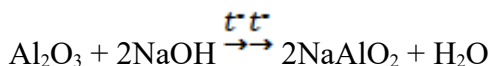
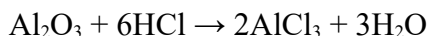
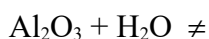
Алюминий покрыт инертной защитной пленкой Al_2O_3 . Без оксидной пленки Al очень активен и взаимодействует с кислородом и водой:



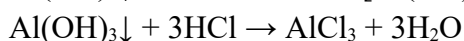
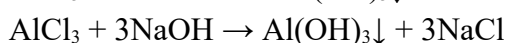
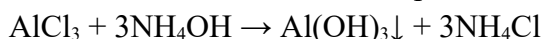
Алюминий взаимодействует с кислотами и щелочами:



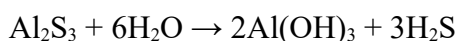
Оксид алюминия имеет амфотерные свойства:



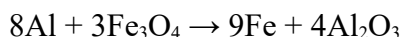
Гидроксид алюминия можно получить из солей действием гидроксида аммония или действием недостатка щелочи. Гидроксид алюминия имеет амфотерные свойства.



Соли алюминия гидролизуются. Некоторые из них (Al_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$) полностью разлагаются водой.



Алюминий используется для получения металлов – метод алюминотермии. Термитная смесь $Al + Fe_3O_4$ при поджигании выделяет большое количество энергии, получаемое железо при этом расплавляется.



Алюминий широко применяется как конструкционный материал, а также в электротехнике. Соединения индия и таллия ядовиты. Так сульфат таллия используется как зооцид для борьбы с грызунами.

Контрольные вопросы

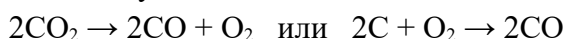
1. Какие элементы относят к микроэлементам? Каково их значение?
2. Подтвердите амфотерные свойства гидроксида алюминия уравнениями химических реакций.

Химия элементов IVA группы

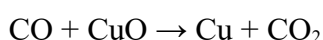
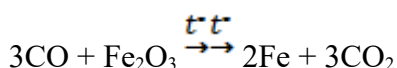
Элементы IVA группы имеют электронную формулу ns^2np^2 . Углерод и кремний являются неметаллами, германий, олово, свинец – металлами. Для элементов характерны степени окисления +4, +2, 0, -4 и валентность 4. В возбужденном состоянии атомы имеют конфигурацию ns^1np^3 , в этом состоянии для них характерна s^1p^3 -гибридизация.

Свойства углерода и его соединений

Оксид углерода(II) CO является безразличным оксидом, также, как и SiO, NO, N₂O. Его можно получить:

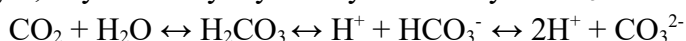


CO – сильный восстановитель:

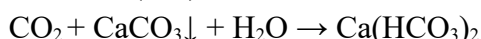
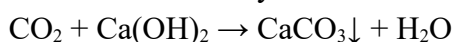


CO – угарный газ – ядовит, реагирует с гемоглобином, образуя карбоксигемоглобин.

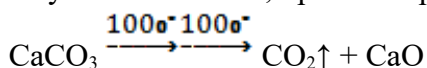
Оксид углерода(IV) CO₂ – углекислый газ – взаимодействует с водой, образуя слабую, неустойчивую угольную кислоту H₂CO₃:



CO₂ взаимодействует с основаниями, образуя карбонаты и гидрокарбонаты:



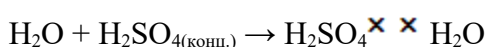
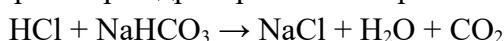
В промышленности CO₂ получают при обжиге известняка CaCO₃, получая негашеную известь CaO, при температуре более 950°C:



В лаборатории CO₂ получают в аппарате Киппа, действуя на мрамор соляной кислотой:

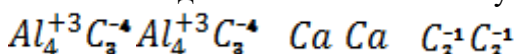


Образующийся при этом CO₂ очищают от примесей HCl и паров воды, пропуская через раствор гидрокарбоната натрия и концентрированную серную кислоту:

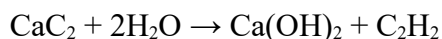
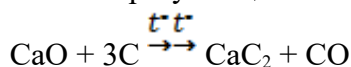


CO₂ не горит и не поддерживает горение, его используют для тушения пожара. CaCO₃ используют для известкования сильноокислых почв.

В соединениях с металлами углерод проявляет отрицательные степени окисления:

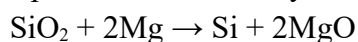


$Al_4^{+3}C_3^{-4}Al_4^{+3}C_3^{-4}$, $CaCa_{+2}C_2^{-1}C_2^{-1}$ и др. Ацетиленид (“карбид”) кальция CaC_2 получают при высокой температуре сплавлением оксида кальция с углем. При взаимодействии с водой CaC_2 образует ацетилен.

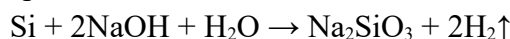


Свойства кремния и его соединений

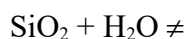
Кремний можно получить по реакции:



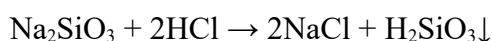
Кремний устойчив к кислотам (кроме смеси концентрированных HNO_3 и HF), но растворим в щелочах:



Оксид кремния(IV) является кислотным оксидом, но, имея полимерной строение, не растворяется в воде:



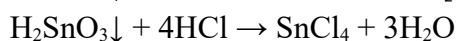
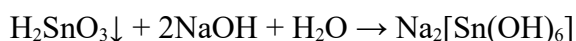
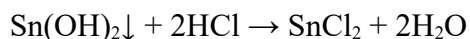
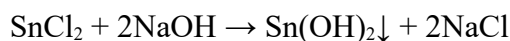
Кремниевая кислота, очень слабая и нерастворимая в воде, может быть получена при действии кислот на ее соли – силикаты:



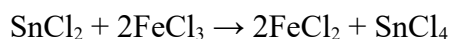
Кремниевая кислота при сильном нагревании разлагается на оксид кремния и воду. Силикаты натрия и калия растворимы в воде, силикаты других металлов – нерастворимы.

Свойства соединений олова и свинца

Гидроксиды олова и свинца имеют амфотерные свойства. При этом в степени окисления +2 в гидроксидах преобладают основные свойства, а в степени окисления +4 – кислотные.



Соединения Sn^{2+} имеют восстановительные свойства, а соединения Pb^{4+} – окислительные:



Контрольные вопросы

1. Какие степени окисления характерны для элементов IVA-группы?
2. Приведите уравнение реакции получения ацетилена из карбида кальция.

Химия элементов VA группы

Элементы VA группы имеют электронную формулу ns^2np^3 . Азот, фосфор и мышьяк являются неметаллами, висмут и сурьма имеют металлические свойства. Наиболее характерные степени окисления: +5, +3, 0, -3. Оксиды E_2O_5 имеют кислотные свойства, свойства оксидов E_2O_3 : кислотные – для N и P, амфотерные – для As и Sb, основные – для Bi.

Свойства азота и его соединений

Азот находится в природе в свободном состоянии в виде N_2 (78% атмосферы). Связанный азот накапливается в растительном и животном мире – в организмах

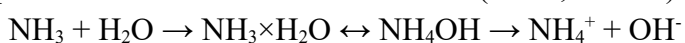
животных, например, от 1 до 10% азота. Все важнейшие части клеток построены из белковых веществ. Без белка нет жизни, а без азота нет белка.

В промышленности азот получают сжижением воздуха, при последующем нагревании которого первым испаряется азот ($t_{\text{кип}} = -195,8^{\circ}\text{C}$) и лишь после него – кислород ($t_{\text{кип}} = -183,0^{\circ}\text{C}$).

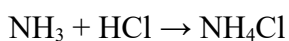
При обычных температурах азот химически инертен, вследствие большой прочности его двухатомных молекул N_2 , имеющих тройную связь. Азот используется в промышленности для синтеза аммиака и дальнейшего получения азотных удобрений. Синтез аммиака идет при 320 – 1000 атм., при 500-550 $^{\circ}\text{C}$ на железном катализаторе.



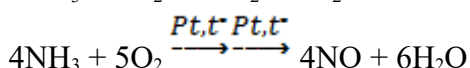
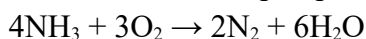
Соединение азота в степени окисления -3 – аммиак NH_3 – является бесцветным газом с резким запахом. Аммиак ядовит, легче воздуха, хорошо растворим в воде (в 1 объеме воды при 20 $^{\circ}\text{C}$ растворяется 710 объемов аммиака) с образованием гидроксида аммония, который считается слабым основанием ($K = 1,79 \times 10^{-5}$):



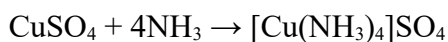
Основные свойства аммиака проявляются и в реакциях с кислотами:



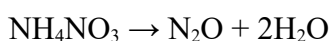
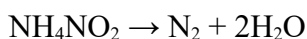
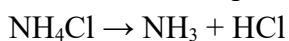
Аммиак имеет восстановительные свойства (азот – в низшей степени окисления), реагируя с кислородом до азота при горении аммиака на воздухе или до NO в присутствии платинового катализатора при 600 $^{\circ}\text{C}$.



Наличие у атома азота в молекуле аммиака неподеленной пары электронов обуславливает донорные свойства аммиака, образующего комплексные соединения – аммиакаты:



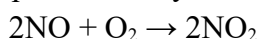
Соли аммония при нагревании разлагаются:



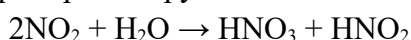
В последней реакции мы получаем оксид азота (I) – N_2O , называемый “веселящим” газом. Это безразличный оксид, разлагающийся при нагревании на азот и кислород. Безразличным оксидом является также и оксид азота (II) – NO, получаемый по следующим реакциям:



Оксид азота (II) – NO, бесцветный газ, является восстановителем и легко окисляется кислородом, воздуха до оксида азота (IV) – NO_2 .



Оксида азота (IV) – NO_2 – газ бурого цвета, ядовит. При охлаждении димеризуется в бесцветный оксид N_2O_4 . NO_2 – сильный окислитель: уголь, сера, фосфор горят в нем, а оксид серы (IV) SO_2 окисляется до оксида серы (VI) SO_3 . Оксида азота (IV) взаимодействует с водой и щелочами, проявляя кислотные свойства. При этом N^{+4} диспропорционирует на N^{+5} и N^{+3} :



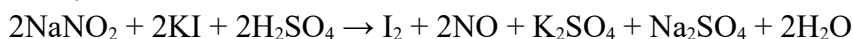
Оксид азота (III) N_2O_3 существует лишь при низких температурах. При $t=3,5^\circ C$ кипит и разлагается:



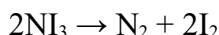
Этому оксиду соответствует слабая азотистая кислота HNO_2 ($K=4 \times 10^{-4}$), которая существует лишь в разбавленных растворах и легко разлагается:



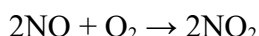
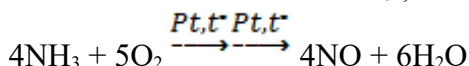
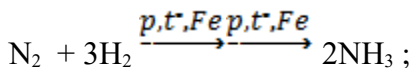
Соли азотистой кислоты – нитриты – устойчивы, для них характерны как окислительные, так и восстановительные свойства (азот – в промежуточной степени окисления):



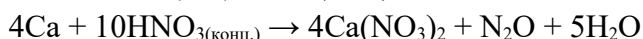
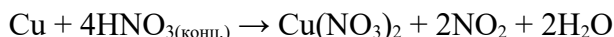
Разложение иодида азота(III) происходит с взрывом:



Гидратным соединением оксида азота(V) N_2O_5 является азотная кислота HNO_3 . Получение азотной кислоты и ее солей основано на синтезе аммиака, его окислении до NO, окислении NO до NO_2 и взаимодействии NO_2 с водой в присутствии кислорода воздуха:



Азотная кислота – сильная кислота, ее соли хорошо растворимы в воде. Азотная кислота и ее соли – нитраты – являются окислителями (азот – в высшей степени окисления). Концентрированная азотная кислота не реагирует с Au и Pt, пассивирует на холоду Fe, Al, Cr, выделяет NO_2 с тяжелыми металлами и N_2O – с активными металлами:



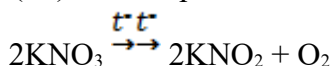
Разбавленная кислота выделяет NO с тяжелыми металлами и N_2 – с активными металлами, очень разбавленная кислота выделяет с активными металлами NH_3 или NH_4NO_3

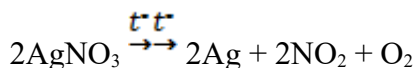


Азотная кислота окисляет при нагревании некоторые неметаллы (S, P, C), при этом концентрированная кислота образует NO_2 , а разбавленная кислота – NO.



Нитраты разлагаются при нагревании. Состав продуктов зависит от положения металла соли в ряду напряжений. При разложении нитратов металлов, стоящих в этом ряду левее магния, образуются нитриты и кислород, стоящих от магния до меди – оксиды металлов, оксид азота (IV) и кислород, стоящих после меди – свободные металлы, оксид азота (IV) и кислород:

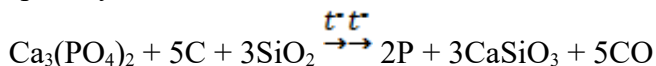




Соли азотной кислоты (селитры) и соли аммония являются ценными минеральными удобрениями.

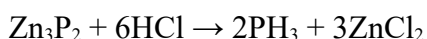
Свойства фосфора и его соединений

Фосфор – составная часть растительных и животных белков. У растений фосфор сосредоточен в семенах, у животных – в нервной ткани, мышцах, скелете. Организм человека содержит около 1,5 кг фосфора: 1,4 кг – в костях, 130 г – в мышцах и 13 г в нервной ткани. В природе фосфор находится в связанном виде. Важнейшие минералы: апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ и фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Фосфор может быть получен нагреванием смеси фосфорита, угля и песка в специальной печи:

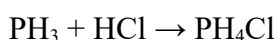


Фосфор образует несколько аллотропных модификаций: белый, красный и черный фосфор. Наиболее активен белый фосфор, молекулярная кристаллическая решетка которого построена из тетраэдрических молекул P_4 . Фосфор используется при производстве фосфорорганических пестицидов (тиофоса, карбофоса, хлорофоса и др.). Красный фосфор, имеющий атомную решетку, используется в спичечном производстве.

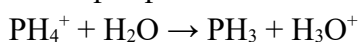
Фосфор в степени окисления -3 образует водородное соединение фосфин PH_3 , аналогичное аммиаку. Эта степень окисления менее характерна для фосфора, чем для азота. Фосфин – ядовитый газ с чесночным запахом, может быть получен из фосфида цинка действием кислот или воды:



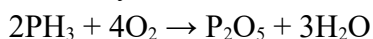
Основные свойства фосфина слабее, чем у аммиака:



Соли фосфония в водных растворах неустойчивы:



Фосфин имеет восстановительные свойства (низшая степень окисления фосфора), горит на воздухе:

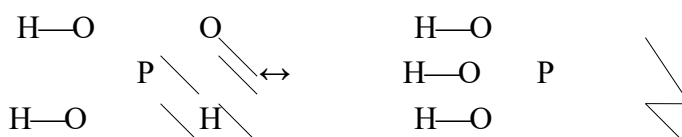


Фосфид цинка используется в качестве зооцида для борьбы с грызунами.

Оксид фосфора (III) P_2O_3 (или P_4O_6) образуется при окислении фосфора в недостатке кислорода и представляет собой белое кристаллическое вещество, плавящееся при $23,8^\circ\text{C}$. Этот кислотный оксид взаимодействует с водой, образуя фосфористую кислоту:



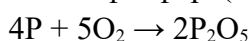
Фосфористая кислота в водных растворах существует в виде двух равновесных таутомерных форм:



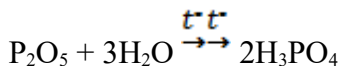
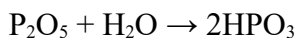
Под действием щелочей равновесие сдвигается влево, при действии спиртов ROH – вправо. Поэтому фосфористая кислота является слабой двухосновной кислотой, образующей при действии щелочей, например NaOH , кислую соль NaH_2PO_3 и среднюю соль NaHPO_3 .

Трех замещенные фосфиты не известны.

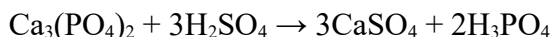
Оксид фосфора(V) P_2O_5 (или P_4O_{10}) образуется при горении фосфора на воздухе.



Твердое кристаллическое вещество P_2O_5 гигроскопично и используется как водотнимающее средство. При взаимодействии с водой оксид фосфора(V) образует на холоду метафосфорную кислоту HPO_3 , имеющую полимерное строение, или при нагревании ортофосфорную кислоту H_3PO_4 .



Осадок метафосфата серебра $AgPO_3$ – белого цвета, осадок ортофосфата серебра Ag_3PO_4 – желтого цвета. В промышленности фосфорную кислоту получают действием серной кислоты на фосфорит:



Ортофосфорная кислота представляет собой кристаллическое вещество ($t_{пл} = 42^\circ C$), растворимое в воде. Как трехосновная кислота средней силы диссоциирует ступенчато. Различают средние соли – фосфаты (Na_3PO_4) и кислые соли – гидрофосфаты (Na_2HPO_4) и дигидрофосфаты (NaH_2PO_4). Растворимы в воде фосфаты и гидрофосфаты щелочных металлов и аммония. Все дигидрофосфаты растворимы в воде.

Многие фосфаты используются в качестве удобрений: фосфоритная мука $Ca_3(PO_4)_2$ и преципитат $CaHPO_4$ (на кислых почвах), суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2CaSO_4$, двойной суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте основные свойства азотной кислоты.
2. Какова биологическая роль фосфора? Охарактеризуйте его аллотропные модификации.

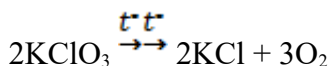
Химия элементов VIA группы

VIA группу образуют четыре неметалла: кислород, сера, селен, теллур, называемые халькогенами, и радиоактивный металл полоний. Атомы элементов VIA группы имеют электронную формулу ns^2np^4 . Для них характерны степени окисления -2, 0, +4, +6. У атома кислорода отсутствуют 2d-орбитали, поэтому его валентность равна двум. Наличие d-орбиталей у атомов других элементов позволяет им иметь валентности два, четыре или шесть.

Химия кислорода и его соединений

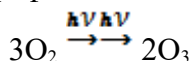
Кислород – самый распространенный элемент, на его долю приходится 47,2% по массе литосферы и атмосферы вместе взятых. Кислород взаимодействует с большинством химических элементов. Белки, жиры и углеводы являются органическими кислородосодержащими веществами. Как животные, так и растения при дыхании поглощают атмосферный кислород. Теплокровные животные погибают без кислорода в течении нескольких минут. С участием кислорода идет минерализация растительных или животных остатков в почве до NH_3 , CO_2 и H_2O . Без аэрации почва не может быть плодородной.

Кислород представляет собой газ без цвета, без вкуса, без запаха. Кислород может быть получен при сжигании и разделении воздуха. В лаборатории кислород получают разложением перманганата калия или разложением хлората калия – бертолетовой соли:



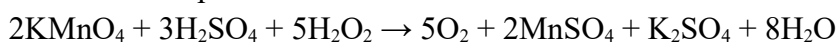
Известны две аллотропические модификации кислорода: кислород O_2 и озон O_3 . Озон может быть получен из кислорода под действием электрического разряда или

ультрафиолетового излучения:

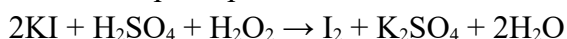


Озон – сильный окислитель. его активность обусловлена распадом его молекул с образованием атомарного кислорода, который более активен, чем молекулярный кислород: $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}^\cdot$

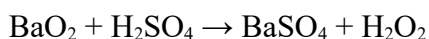
Молекулярный кислород (степень окисления равна нулю) является активным окислителем. Кислород в низшей степени окисления -2 (в оксидах, в воде) окислителем быть не может. В промежуточной степени окисления -1, например, в пероксиде водорода, кислород может иметь как окислительные, так и восстановительные свойства. С сильными окислителями пероксид водорода проявляет восстановительные свойства, окисляясь до кислорода O_2 .



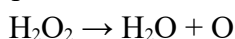
С сильными восстановителями пероксид водорода проявляет окислительные свойства. Кислород при этом восстанавливается до степени окисления -2.



Пероксид водорода может быть получен действием кислот на пероксиды металлов:

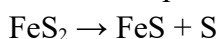


Окислительная активность пероксида водорода, обуславливающая его обеззараживающие свойства, связана с образованием в момент выделения атомарного кислорода:

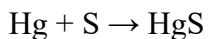


Химия серы и ее соединений

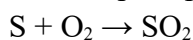
В природе сера встречается в самородном состоянии и в виде минералов, таких как пирит FeS_2 , мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$, гипс $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, и др. Сера входит в состав белков растений и животных. При разложении (гниении) мяса, рыбы, яиц выделяется сероводород H_2S , имеющий неприятный запах. Соединения, содержащие серу, обуславливают горький вкус лука, чеснока, хрена. Элементарная сера не токсична для человека, но имеет фунгицидные свойства. В промышленности серу получают очисткой, перегонкой самородной серы или при разложении пирита:



Чистая сера – хрупкое кристаллическое вещество желтого цвета. Сера имеет несколько аллотропических модификаций: ромбоэдрическую, призматическую, пластическую. Аллотропия серы обусловлена различной структурой кристаллов, построенных из восьмиатомных молекул S_8 . В расплаве серы существуют молекулы S_8 , S_6 , в парах серы – молекулы S_6 , S_4 , S_2 . Сера является типичным неметаллом. Она реагирует с металлами, проявляя окислительные свойства:

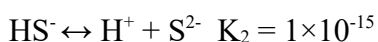


Реагируя с более активными неметаллами сера проявляет восстановительные свойства, например, сера горит:



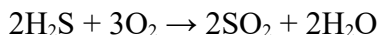
В низшей степени окисления -2 сера образует соединения с водородом – сероводород H_2S и с металлами – сульфид натрия Na_2S и др.

Сероводород – бесцветный газ с неприятным запахом. В водных растворах (с концентрацией менее 0,1М) ведет себя как слабая двухосновная кислота:

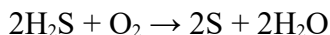


Сероводород имеет восстановительные свойства. На воздухе горит, окисляясь до

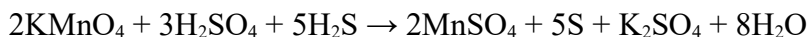
оксида серы (IV):



При недостатке кислорода H_2S окисляется до свободной серы:

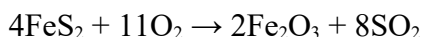
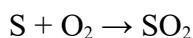


Многие окислители (перманганат калия, дихромат калия, хлор, азотная кислота и др.) окисляют сероводород до свободной серы:

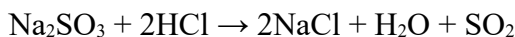


Сульфиды тяжелых металлов малорастворимы в воде и имеют характерные окраски: ZnS – белый, MnS – розовый, CdS – желтый, Sb_2S_3 – оранжевый, SnS – коричневый, CuS – черный.

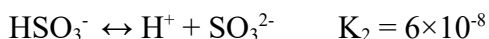
В степени окисления +4 сера образует оксид SO_2 , сернистую кислоту H_2SO_3 , и соответствующие ей соли – сульфиты, например сульфит натрия Na_2SO_3 . Оксид серы (IV) SO_2 (сернистый газ) получают в промышленности при горении серы и обжиге пирита:



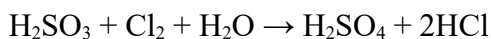
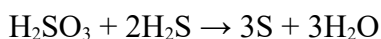
В лаборатории SO_2 получают действием соляной кислоты на сульфит натрия:



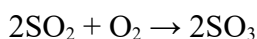
При растворении SO_2 в воде образуется слабая двухосновная сернистая кислота H_2SO_3 :



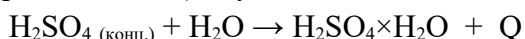
Соединения серы в этой промежуточной степени окисления могут иметь как окислительные, так и восстановительные свойства:



При окислении оксида серы (IV) кислородом в присутствии катализатора (Pt , V_2O_5 или NO) образуется оксид серы (VI) SO_3 . Растворение SO_3 в воде приводит к образованию серной кислоты H_2SO_4 .

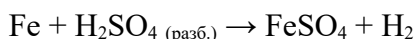


Серная кислота – тяжелая, бесцветная, маслянистая жидкость. Концентрированная 98% H_2SO_4 имеет плотность 1,84 г/см³. 100% H_2SO_4 называется моногидрат. Раствор серного ангидрида SO_3 в моногидрате называется олеум $\text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{SO}_3 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Серная кислота сильная двухосновная кислота, образующая средние соли – сульфаты (Na_2SO_4) и кислые соли – гидросульфаты (NaHSO_4). Серная кислота энергично реагирует с водой, образуя гидраты. Она поглощает пары воды из воздуха, отнимает воду от углеводов (сахара, клетчатки) обугливая их:

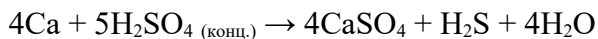
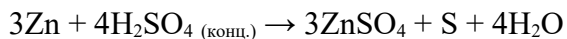
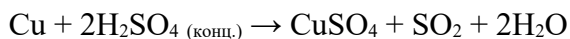


При разбавлении концентрированной серной кислоты нельзя наливать воду в кислоту, можно осторожно наливать кислоту в воду.

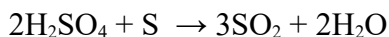
Серная кислота является окислителем. Разбавленная серная кислота реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжения до водорода, образует соли и вытесняет водород.



Концентрированная кислота реагирует с большинством металлов (кроме Pt и Au) с образованием солей и выделением продуктов восстановления S⁺⁶: оксида серы (IV) – с тяжелыми металлами, серы – с активными металлами, сероводорода – с щелочными и щелочноземельными металлами. Концентрированная серная кислота на холоду пассивирует железо, алюминий и хром.



Концентрированная серная кислота окисляет и некоторые неметаллы:



Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода.
2. Приведите основные химические свойства серной кислоты.

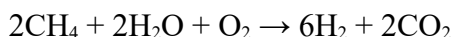
Химия элементов VIIA группы

Атомы галогенов, образующих VIIA группу, имеют электронную конфигурацию ns²np⁵. Все галогены являются активными неметаллами, окислителями. Их активность уменьшается в ряду F > Cl > Br > I > At. Характерные степени окисления галогенов: -1, 0, +1, +3, +5, +7. Однако у фтора, наиболее активного неметалла, есть лишь степени окисления -1 и 0. Электронная формула атома водорода 1s¹. С галогенами его объединяет способность принимать один электрон и образовывать стабильную электронную оболочку 1s². Поэтому часто водород располагают вместе с галогенами в VIIA группе.

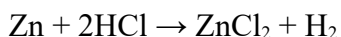
Химия водорода и его соединений

Водород занимает особое положение среди других элементов периодической системы. Подобно атомам щелочных металлов атом водорода способен отдавать один электрон, проявляя восстановительные свойства, и образовывать положительно заряженный ион. Подобно галогенам, водород может проявлять и окислительные свойства и образовывать гидриды, например, NaH, сходные с соответствующими галогенидами. Водород, подобно галогенам, образует двухатомные молекулы H₂. В органических соединениях атомы галогенов могут замещать атомы водорода: CH₄ – CH₃Cl – CH₂Cl₂ и т.д. Отсутствие внутренних электронных оболочек у атома водорода обуславливает его способность к образованию водородных связей.

В промышленности водород получают конверсией природного газа в присутствии катализатора при температуре 800-900°C:

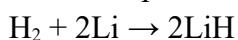


В лаборатории водород получают действием соляной кислоты на цинк в аппарате Киппа:

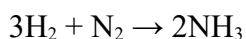
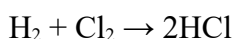


Водород представляет собой легкий газ без цвета, без запаха. Водород растворяется в некоторых металлах: в одном объеме палладия растворяется 900 объемов водорода.

Окислительные свойства водород проявляет при взаимодействии с активными металлами с образованием ионных солеобразных гидридов:

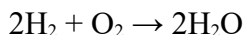


Восстановительные свойства водород проявляет при взаимодействии с неметаллами:

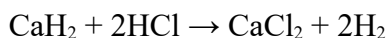
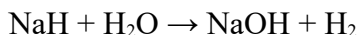


Смесь водорода и кислорода загорается со взрывом, чистый водород горит

беззвучно.

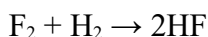


Гидриды активных металлов разлагаются при действии воды или кислот:

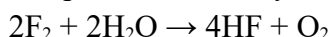


Химия фтора и его соединений

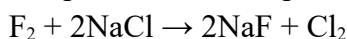
Фтор является наиболее активным неметаллом, сильным окислителем. Фтор – зеленовато-желтый газ с резким запахом. В атмосфере фтора горят многие металлы и неметаллы с образованием соответствующих фторидов. Фтор взаимодействует с водородом с взрывом в темноте и при низких температурах:



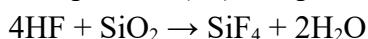
Фтор взаимодействует с водой:



Фтор вытесняет хлор из хлоридов:

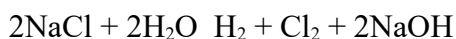


Фтороводородная (плавиковая) кислота является слабой кислотой. Молекулы HF связаны друг с другом водородными связями, образуя молекулы H_nF_n , где $n=2-6$, поэтому плавиковая кислота может образовывать кислые соли, например, KHF_2 . Фтороводородная кислота ядовита, вызывает ожоги кожи. Плавиковая кислота разрушает стекло, реагируя с оксидом кремния (IV) с образованием газообразного SiF_4 :



Химия хлора и его соединений

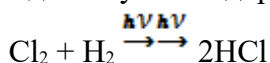
В природе хлор находится в виде хлоридов. В промышленности хлор получают вместе с водородом и гидроксидом натрия при электролизе водного раствора хлорида натрия:



В лаборатории хлор получают при взаимодействии перманганата калия с концентрированной соляной кислотой:

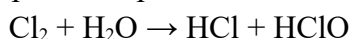


Хлор – тяжелый газ желто-зеленого цвета с резким запахом. Раствор пяти объемов хлора в одном объеме воды называют хлорной водой. Активный окислитель хлор взаимодействует с водородом на свету:



Хлороводород – бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворим в воде: в 1 объеме воды при 0°C растворяется более 500 объемов хлороводорода. Раствор хлороводорода в воде называют хлороводородной соляной кислотой. Это сильная кислота, ее соли – хлориды.

При взаимодействии хлора с водой и щелочами происходит диспропорционирование хлора, и наряду с соляной кислотой образуются хлородородсодержащие кислоты хлора или их соответствующие соли:



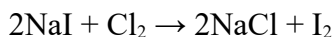
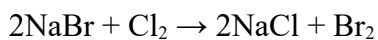
Смесь хлорида и гипохлорита кальция ($\text{CaCl}_2 + \text{Ca(ClO)}_2$) называют хлорной или белильной известью. Хлор в количестве 1,5 г на 1 м^3 воды используется для обеззараживания воды. Образующаяся при этом хлорноватистая кислота HClO разлагается с образованием атомарного кислорода ($\text{HClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}$), который, являясь

активным окислителем, убивает микробы, обесцвечивает краски и т.д.

В ряду кислородосодержащих кислот хлора: HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 с увеличением степени окисления хлора растет сила кислот, а их окислительная активность уменьшается.

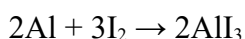
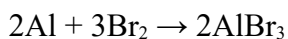
Химия брома, иода и их соединений

В природе бром и иод находятся в виде солей (NaBr , NaI и др.). Их получают действием хлора на растворы этих солей:

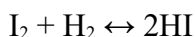
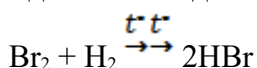


Если хлор – газ, то бром – темно-бурая жидкость с резким запахом, а иод – кристаллическое вещество темного цвета. Изменение фазового состояния галогенов обусловлено увеличением межмолекулярного дисперсионного взаимодействия, связанного с увеличением размеров и поляризуемости молекул галогенов в ряду $\text{хлор} \rightarrow \text{бром} \rightarrow \text{иод}$.

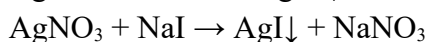
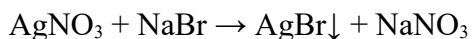
Бром и иод взаимодействуют со многими металлами:



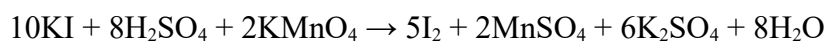
Окислительная способность галогенов уменьшается от фтора к иоду. Так взаимодействие брома с водородом идет лишь при температуре более 300°C , а взаимодействие иода с водородом не идет до конца и является обратимым процессом:



Растворы бромоводорода и иодоводорода в воде являются сильными кислотами. Сила кислот растет в ряду $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ в связи с увеличением размеров и поляризуемостей этих молекул. Соли этих кислот (бромиды и иодиды) хорошо растворимы в воде. Лишь галогениды серебра малорастворимы в воде.



Бром и иод хорошо растворимы в органических растворителях и могут быть экстрагированы ими из водных растворов. Раствор брома в толуоле или четыреххлористом углероде оранжевый, раствор иода – фиолетовый. С крахмалом иод дает темно-синее окрашивание, исчезающее при нагревании и появляющееся вновь при охлаждении. Восстановительные свойства галогенид-ионов увеличиваются в ряду $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$ и иодид-ион является сильным восстановителем.



Контрольные вопросы

1. Как получают водород в промышленности и в лаборатории?
2. Какая кислота способна разрушать стекло? Приведите уравнение реакции.
3. Как изменяется сила кислот в ряду $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$? Почему?

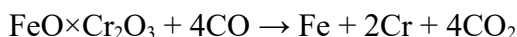
Химия d-элементов

В атомах d-элементов (переходных элементов) заполняется электронами d-подуровень предвнешнего уровня. На внешнем уровне атомы d-элементов имеют, как правило, два s-электрона. Близость строения валентных уровней атомов переходных элементов определяет их общие свойства. Все они являются металлами, имеют высокую прочность, твердость, высокую электро- и теплопроводность. Многие из них электроположительны и растворяются в минеральных кислотах, однако среди них есть металлы, не взаимодействующие обычным способом с кислотами. Большинство

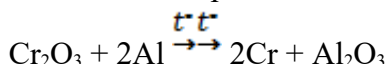
переходных металлов имеют переменную валентность. Максимальная валентность, как и максимальная степень окисления, как правило, равно номеру группы, в которой находится данный элемент.

Химия хрома и его соединений

В природе хром находится в виде хромового железняка $\text{FeO} \times \text{Cr}_2\text{O}_3$ или $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. Хром получают восстановлением хромового железняка углем в электрических печах в виде феррохрома, содержащего 60-65% хрома:



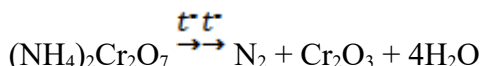
Чистый хром может быть получен электролизом растворов или расплавов солей, методом алюминотермии из оксида хрома (III):



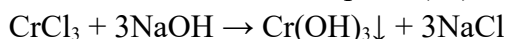
Хром представляет собой ковкий тягучий металл серо-стального цвета.

В степени окисления +2 соединения хрома проявляют основные свойства и являются восстановителями – легко окисляются до более высоких степеней окисления.

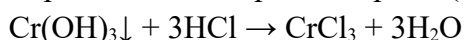
Оксид хрома (III) может быть получен разложением дихромата аммония при нагревании:



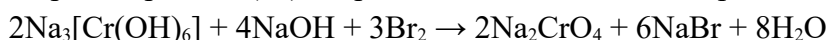
Соответствующий ему нерастворимый гидроксид хрома (III) получают при действии недостатка щелочей на соли хрома (III):



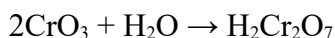
Серо-зеленый гидроксид хрома (III) имеет амфотерные свойства:



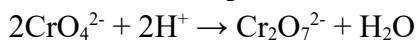
Соединения хрома (III) в щелочной среде имеют восстановительные свойства и окисляются бромом, пероксидом водорода или другими окислителями. Зеленый раствор гексагидроксохромата (III) натрия желтеет вследствие образования хромата натрия:



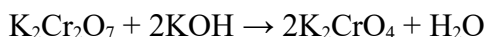
Оксид хрома (VI) имеет кислотные свойства. Ему соответствуют две кислоты: хромовая H_2CrO_4 и дихромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



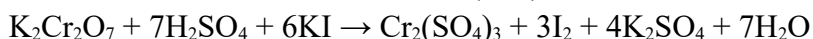
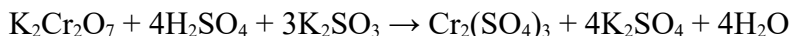
В водных растворах между желтыми хромат-ионами и оранжевыми дихромат-ионами наблюдается равновесие:



Это равновесие в кислой среде сдвигается в сторону образования дихромат-ионов, а в щелочной среде – в сторону хромат-ионов:



Существующие в кислой среде дихроматы являются сильными окислителями, восстанавливаясь до соединений хрома(III):

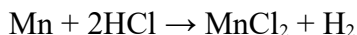


Химия марганца и его соединений

Так же, как и хром, в природе марганец встречается в виде оксидов: пиролюзита MnO_2 , гаусманита Mn_3O_4 , браунита Mn_2O_3 . Встречается марганец и в железных рудах.

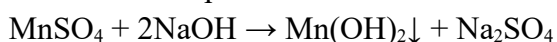
Совместным восстановлением железных и марганцевых руд получают ферромарганец, содержащий 80-85% марганца и используемый в производстве стали и чугуна. Чистый марганец получают алюминотермией или электролизом растворов сульфата или хлорида марганца.

Марганец – серебристо-белый твердый и хрупкий металл. Марганец вытесняет водород из соляной кислоты, реагирует с серной и азотной кислотами:

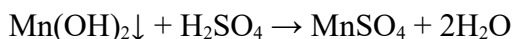
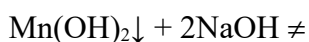


Марганец образует несколько оксидов. С повышением степени окисления марганца, свойства этих оксидов изменяются: оксиды марганца (II и III) – основные, оксид марганца (IV) – амфотерный, оксиды марганца (VI и VII) – кислотные.

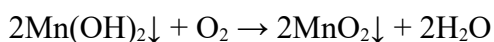
Нерастворимый в воде гидроксид марганца (II) может быть получен действием щелочей на соли марганца:



Гидроксид марганца(II) имеет основные свойства (но не кислотные):



а также восстановительные свойства, он окисляется на воздухе:



Действием сильных окислителей, таких как висмутат натрия NaBiO_3 или оксид свинца (IV) PbO_2 , соли марганца(II) могут быть окислены в кислой среде до фиолетовой марганцовой кислоты HMnO_4 .

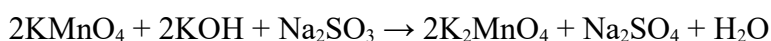
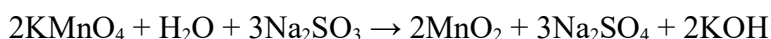


Устойчивый оксид марганца (IV) MnO_2 имеет амфотерные свойства и растворяется в кислотах и щелочах. В кислой среде MnO_2 является сильным окислителем, способным выделить хлор из соляной кислоты:



Оксид марганца (VI) MnO_3 и соответствующая ему марганцовистая кислота H_2MnO_4 неустойчивы. Несколько более устойчивы соли этой кислоты – манганаты, например, K_2MnO_4 , имеющие в растворах зеленый цвет.

Марганцовая кислота HMnO_4 и соответствующие ей соли – перманганаты, например, KMnO_4 , имеют в растворах характерный фиолетовый цвет. Перманганаты являются сильными окислителями, особенно в кислой среде. Продуктами восстановления перманганат-ионов могут быть ионы Mn^{2+} (бесцветный раствор в кислой среде), чернобурый осадок MnO_2 (в нейтральной или слабощелочной среде) или ионы MnO_4^{2-} (зеленый раствор в сильнощелочной среде):

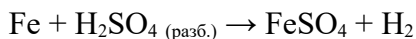
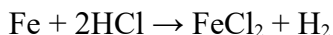


Химия железа и его соединений

Железо является вторым после алюминия металлом по распространенности в природе. Основные руды: магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 , лимонит $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, пирит FeS_2 . Из руд железо получают восстановлением углеродом в доменных. Получаемое при этом железо содержит около 4% углерода и называется чугуном. При переработке чугуна получают стали, в которых содержание углерода составляет 0,2-2,0%.

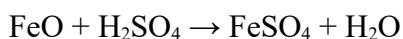
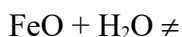
Железо является достаточно активным металлом и растворяется в соляной и

разбавленных азотной и серной кислотах.

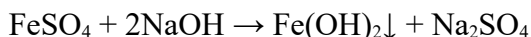


Концентрированные серная и азотная кислоты на холоду пассивируют железо (как и алюминий, и хром)

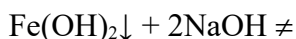
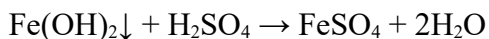
Нерастворимый в воде оксид железа (II) FeO имеет основные свойства и растворяется в кислотах, но не в щелочах:



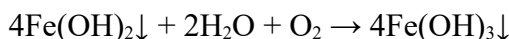
Зеленоватый осадок гидроксида железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ получают действием щелочей на соли железа(II).



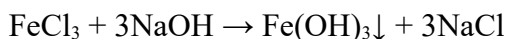
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ имеет основные свойства:



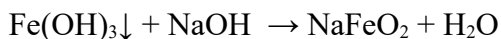
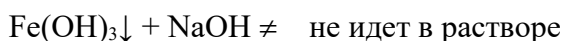
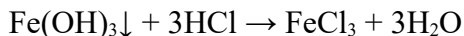
и легко окисляется кислородом воздуха до бурого гидроксида железа (III), проявляя восстановительные свойства:



Красно-бурый осадок гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получают действием щелочей на соли железа (III).



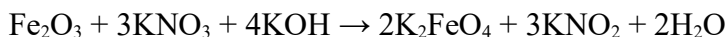
Гидроксид железа (III) имеет амфотерные свойства. Его основные свойства слабее, чем у $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а его кислотные свойства слабее его основных свойств и проявляются лишь в очень жестких условиях, например, при сплавлении.



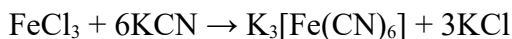
В кислой среде ионы железа(III) являются окислителями и переходят в ионы железа(II):



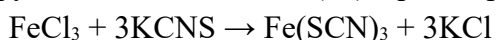
В щелочной среде сплавлением с нитратом калия из соединений железа(III) могут быть получены соединения железа (VI) – соли железной кислоты – ферраты:



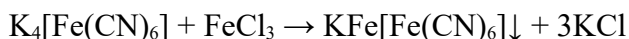
Ионы железа (II) и железа (III) образуют многочисленные комплексные соединения с молекулами воды, аммиака, ионами Cl^- , F^- , CN^- , SCN^- и другими лигандами:



Интенсивная кроваво-красная окраска роданида железа (III) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ служит для обнаружения ионов железа (III) в растворе.

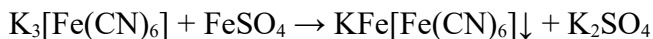


Гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионами железа (III) темно-синий осадок берлинской лазури, что также используется для обнаружения ионов железа (III) в растворе:



Гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионами железа (II) темно-синий

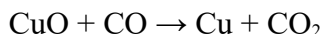
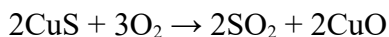
осадок турнбулевой сини, что используется для обнаружения ионов железа (II) в растворе:



Биологическое значение железа велико, железо – составная часть гемоглобина крови.

Химия меди и ее соединений

В природе медь находится в основном в виде соединений: халькозина Cu_2S , ковелина CuS , куприта Cu_2O , малахита $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ и других соединений, но встречается и в самородном состоянии. Получение обычно складывается из нескольких этапов: обжига сульфидов, восстановления полученных оксидов углем и рафинирования меди:

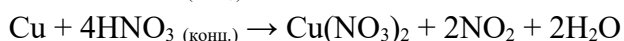
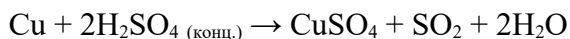


Медь – мягкий красный металл, хорошо проводит тепло и электрический ток. Медь образует сплавы: латунь (60-90% Cu и 10-40% Zn), бронзы (например, 80% Cu, 15% Sn, 5% Zn), мельхиор (80% Cu, 20% Ni) и другие сплавы.

Медь расположена в ряду напряжений после водорода и не реагирует с обычными кислотами в отсутствие окислителей:



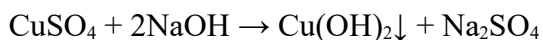
Однако медь реагирует с кислотами окислителями:



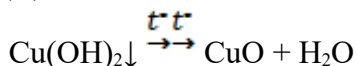
Красный оксид меди (I) Cu_2O образуется при нагревании до 200°C меди на воздухе при недостатке кислорода. Соответствующий оксид CuOH неустойчив, распадаясь на оксид и воду, и легко окисляется до $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Из соединений меди(I) устойчивы лишь комплексные соединения, например, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ или $\text{H}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$, или малорастворимые вещества, например белый CuI .

Черный оксид меди (II) CuO получается при нагревании меди на воздухе выше 300°C при избытке кислорода. При нагревании выше 1000°C CuO распадается на Cu_2O и кислород.

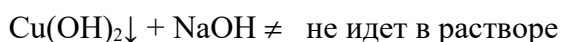
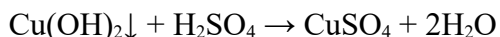
Голубой осадок гидроксида меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ получают действием щелочей на соли меди (II):



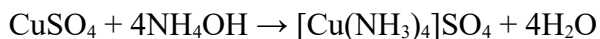
При нагревании этот осадок чернеет вследствие образования черного оксида меди(II):



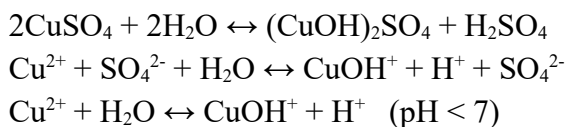
Гидроксид меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ имеет амфотерные свойства с преобладанием основных свойств. Кислотные свойства $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не наблюдаются в растворах, но проявляются при сплавлении или действии концентрированных щелочей:



Ионы меди (II) образуют комплексные соединения. Так, образование интенсивно-синего тетрааммина меди (II) используется для обнаружения ионов меди (II) в растворе:



Соли меди (II) имеют вследствие гидролиза кислую среду:



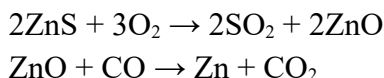
Окислительные свойства для ионов меди (II) мало характерны, но проявляются при взаимодействии с иодид-ионом:



Медь является микроэлементом. В больших концентрациях соединения меди токсичны и используются как пестициды.

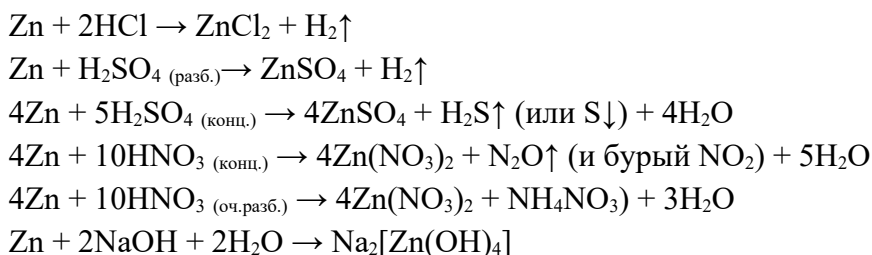
Химия цинка и его соединений

В природе цинк находится в виде сульфидных руд, например, сфалерита ZnS . Получение цинка включает обжиг сульфидов до оксида цинка и дальнейшее восстановление оксида цинка углем:

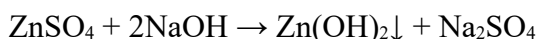


Цинк может быть получен и электролизом растворов солей цинка, например, раствора сульфата цинка.

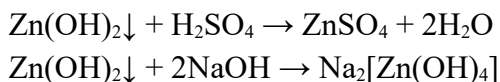
Цинк – синевато-белый пластичный и тягучий металл. Он находится в ряду напряжений до водорода (и до железа) и весьма активен. Для цинка в соединениях характерна лишь одна степень окисления +2. Цинк обычно покрыт защитной оксидной пленкой, разрушаемой при действии кислот и щелочей:



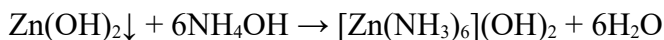
Белый осадок гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ получают действием недостатка щелочей на соли цинка:



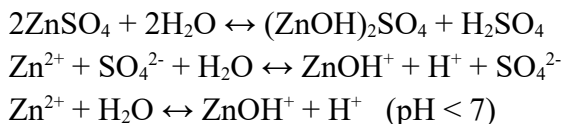
Гидроксид цинка имеет амфотерные свойства и растворяется в кислотах и щелочах:



Гидроксид цинка (в отличие от гидроксида алюминия) растворим и в растворе аммиака с образованием комплексного соединения:



Соли цинка гидролизуются:



Цинк является микроэлементом, при его недостатке нарушается обмен белков и углеводов.

Контрольные вопросы

1. Какую роль дихроматы играют в окислительно-восстановительных реакциях? Подтвердите уравнениями реакций.
2. Какие способы получения цинка вам известны?

Тема 19. Свойства растворов.

Цель: познакомиться с современными представлениями о растворах и концентрациях; расчетах для приготовления растворов заданной концентрации в быту и на производстве.

Растворимость веществ

Растворимость солей, кислот и оснований в воде представлена в таблице растворимости. Мы знаем, что одни вещества растворяются в воде (гидрофильные), другие не растворяются (гидрофобные).

Р - растворимы все соединения Na^+ , K^+ и NH_4^+ (Na_2SO_4), а также азотная и уксусная кислоты и их соли (нитраты и ацетаты);

Н - нерастворимы: H_2SiO_3 , BaSO_4 , CaCO_3 .

М – малорастворимые (гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Количественная характеристика состава растворов: «разбавленный раствор» и «конц. раствор». Количественный состав растворов. Массовая доля растворённого вещества или процентная концентрация раствора

Вопросы для обсуждения:

1. Понятия раствор, растворитель и растворенное вещество.
2. Способы выражения концентраций. Расчеты по определению концентрации растворов.
3. Подготовка растворов заданной концентрации в производственных процессах. Основы стехиометрии. Расчеты по химическим формулам и уравнениям.
4. Способы экстракции из животного и растительного сырья, ее практическое применение в технологических процессах.
5. Влияние различных факторов на растворимость газов, жидкостей и твердых веществ, их использование в технологии продукции питания

Тема 20. Химическая идентификация. Идентификация катионов и анионов неорганических веществ

Цель: познакомиться с современными представлениями о аналитической химии, правилах использования лабораторного оборудования и аппаратуры.

Вопросы для обсуждения:

1. Основы аналитической химии.
2. Идентификация катионов и анионов неорганических веществ.
3. Назначение и правила использования лабораторного оборудования и аппаратуры.
4. Методы и техника выполнения химических анализов.
5. Приемы безопасной работы в химической лаборатории

Аналитическая химия - это наука о принципах, способах и методах определения химического состава и структуры химических соединений.

Под химическим составом веществ понимается состав элементный, молекулярный, фазовый, изотопный. Определение отдельных элементов в анализируемом веществе называют элементным анализом; определение функциональных групп - функциональным анализом; определение молекулярной массы - молекулярным анализом.

Качественный анализ решает вопрос: какие компоненты входят в состав соединения, минерала. Качественный анализ показывает, из каких химических элементов состоит анализируемое вещество и какие ионы, группы атомов или молекулы входят в его состав. При исследовании состава неизвестного вещества качественный анализ всегда предшествует количественному.

В зависимости от *метода* аналитическая химия делится на *методы разделения и методы определения*.

Методы разделения: осаждение и соосаждение, экстракция, хроматография, электрофорез, дистилляция, электродиализ и др.

Методы определения: *химические* (гравиметрические, титриметрические), *физические* (спектроскопические, фотометрические, ядерно-физические, люминесцентные), *физико-химические* (кинетические, люминесцентные, титриметрические, фотометрические, электрохимические).

Среди спектроскопических выделяют методы: масс-спектроскопические, рентгеноспектральные, атомно-абсорбционные, эмиссионно-спектральные.

Среди ядерно-физических выделяют методы: радиоактивационные, изотопное разбавление, методы, основанные на поглощении и рассеянии излучения.

Среди электрохимических выделяют методы: кондуктометрические, кулонометрические, потенциометрические, амперометрические, полярографические.

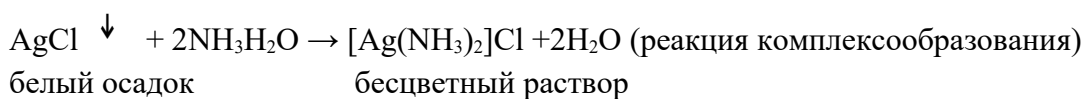
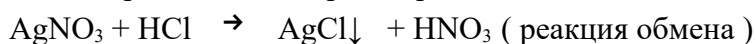
В зависимости от *объекта* исследования различают *анализ неорганических и органических соединений*.

Типы реакций, применяемых в аналитической химии

Аналитическими реакциями могут быть только такие реакции, которые сопровождаются каким-либо внешним эффектом, проходят быстро и полно.

Реакции, которые сопровождаются внешним аналитическим эффектом:

Образование или растворение осадка



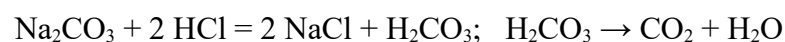
Изменение цвета раствора или образование окрашенного соединения

Реакция окисления - восстановления



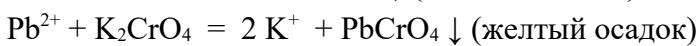
бесцветные кристаллы розовый раствор
восстановитель окислитель

Выделение газа



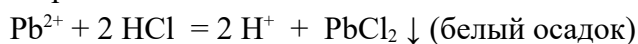
Термины и понятия в качественном анализе

Частные, характерные аналитические реакции, при которых различные реагенты дают характерные аналитические эффекты с одним ионом.

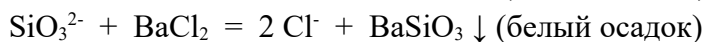
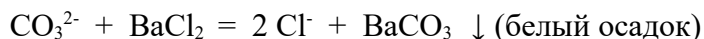
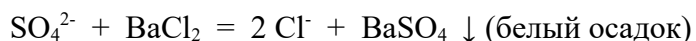


Групповые (общие) аналитические реакции, при которых один групповой (общий) реагент образует характерный аналитический эффект с разными ионами. Групповыми реагентами могут быть кислоты – HCl, H₂SO₄, H₂S, основания - NaOH, KOH, NH₄OH, соли – BaCl₂, AgNO₃, (NH₄)₂CO₃, Na₃PO₄.

Например. Групповым реагентом на II аналитическую группу катионов является 2М раствор HCl:



Групповым реагентом на I аналитическую группу анионов может быть раствор соли BaCl₂:



Специфический реагент, которым можно открыть данный ион в присутствии других ионов.

Например, крахмал является специфическим реагентом на свободный йод I_2 , аналитический эффект - появление окраски темно-синего цвета. На катион Fe^{3+} специфическим реагентом является тиоционат анион. Взаимодействие между ними идет по уравнению:



Аналитический эффект этого взаимодействия – продукт реакции кроваво-красного цвета.

Разделение – это отделение одного иона от другого или других ионов разными способами, приемами, методами.

Предел обнаружения (чувствительность) – это минимальная концентрация вещества, при которой анализируемый ион можно определить данной реакцией или данным реагентом. Предел обнаружения или открываемый минимум может выражаться числом атомов, молекул или других частиц, а также массой в микрограммах ($1 \text{ мкг} = 1 \times 10^{-6} \text{ г}$). Предел обнаружения в цветных реакциях составляет до 10^{-11} г . Например, открываемый минимум Ca^{2+} составляет $0,1 \text{ мг}$ ($1 \times 10^{-4} \text{ г}$) реакцией $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

гипс, игольчатые кристаллы

Предельное разбавление характеризует наименьшую концентрацию вещества (иона), при которой обнаружение его посредством данной реакции возможно. Предельное разбавление выражают отношением $1 : g$ (где g – масса растворителя, приходящаяся на 1 массовую часть обнаруживаемого иона). Обычно в качественном анализе применяют лишь те реакции, открываемый минимум которых не больше 50 мкг , а предельное разбавление $1 : 1000$.

Чувствительность реакции зависит: от толщины слоя раствора (в малом слое можно не обнаружить открываемый ион, а в большом слое можно увидеть помутнение, как признак присутствия иона); от продолжительности реакции (увеличение продолжительности реакции увеличивает чувствительность реакции); добавление органического растворителя повышает чувствительность реакции, добавление спирта понижает растворимость образовавшегося осадка неорганической соли.

Условия проведения реакций

Проводя ту или иную реакцию, необходимо создавать определенные условия, зависящие от свойств реагентов и образующихся продуктов реакции, так как иначе результат будет неправильным или не получится.

Например, осадки, растворимые в избытке щелочи, не выпадут в щелочной среде. Это относится к соединениям с амфотерными свойствами. В ходе качественного анализа pH определяют при помощи индикаторов, цвет которых зависит от концентрации ионов водорода.

В качественном анализе чаще всего пользуются бумажными индикаторами: лакмусовая бумажка, фенолфталеиновая бумага, универсальный индикатор.

Лакмусовая бумага краснеет в кислой среде при $\text{pH} < 5$, синее в щелочной среде

при $\text{pH} > 8$. Фенолфталеиновая бумага белая (бесцветная) в нейтральной и кислой среде, малиновая (розовая, красная) в щелочной среде при $\text{pH} > 9$.

Универсальный индикатор – это смесь нескольких индикаторов, поэтому дает широкую шкалу значений pH : от 0 до 14 при интервале 1. Щелочная среда pH 9 и более создается добавлением 2М раствора NaOH , KOH , NH_4OH . Кислая среда pH 3 и меньше создаются сильными кислотами 2М HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . Слабокислая среда pH 4-5 создается 2М CH_3COOH . Нейтральная среда создается последовательным добавлением кислоты и основания или наоборот, обычно слабыми уксусной кислотой и раствором аммиака.

Широко применяют в анализе буферные растворы. Их применяют, когда при выполнении опыта pH не должно изменяться и поддерживается постоянным с помощью буферной смеси.

Важным условием проведения реакции является температура раствора. Некоторые реакции идут только при нагревании, другие при охлаждении, например под струей холодной водопроводной воды. Большинство аналитических реакций проходят при стандартной температуре.

Осадки, растворимость которых сильно увеличивается при нагревании, не следует получать из нагретых растворов.

При очень малых концентрациях иона в растворе реакция может не получиться. При этом учитывают открываемый минимум и предельное разбавление. При получении осадка следует помнить условие образования осадка: произведение концентрации ионов (в степени их стехиометрических коэффициентов) должно превышать величину произведения растворимости данного малорастворимого вещества.

Реакции выполняют “сухим” способом и “мокрым” способом. Реакции “сухим” способом проводят с твердыми веществами.

Нагревание вещества в пламени газовой горелки (спиртовки). Летучие соли некоторых ионов окрашивают пламя в характерный цвет: Ca^{2+} – кирпично-красный цвет, Ba^{2+} – желто-зеленый, Na^+ – желтый, K^+ – бледно-фиолетовый и др. По окраске пламени некоторых соединений можно определить присутствие данного элемента в исследуемом образце.

Выполнение реакции “мокрым” способом – это проведение реакции в растворах. Для выполнения реакций “мокрым” способом вещество предварительно должно быть растворено. Реакции в растворах можно проводить капельным методом. Реакции капельным методом можно проводить в пробирке, на предметном стекле, на фарфоровой пластинке, на фильтровальной бумаге.

Методы определения качественного состава раствора

Для определения качественного состава раствора применяют дробный метод анализа и систематический метод анализа.

Дробный метод анализа. Для обнаружения ионов берут из общей смеси ионов отдельную порцию исследуемого раствора и добавляют к ней специфический или характерный реагент, с помощью которого можно открыть данный ион в присутствии других ионов.

Этот метод быстрый, не требует много времени, позволяет открывать ионы, минуя длительные операции последовательного отделения одних ионов от других. Открытие иона дробным методом выполняется в два приема:

1. Сначала с помощью различных реагентов создают условия, при которых устраняется влияние мешающих ионов, регулируется нужное значение pH .
2. Затем характерной реакцией устанавливается наличие открываемого иона в растворе.

Однако дробный метод анализа эффективен, когда в растворе находится небольшое число солей. Если раствор представляет собой сложную смесь ионов, то проводят систематический метод анализа.

Систематический (полный) метод анализа проводится в определенной последовательности. Из анализируемой смеси выделяют отдельные группы ионов с помощью групповых реагентов. Разделение ионов на группы проводят в определенной последовательности. Затем анализируют ионы каждой группы тоже в определенной последовательности при помощи специфических и характерных реагентов. Для разделения ионов на группы применяют различные методы, приемы, способы. Например, осаждение ионов в виде малорастворимых соединений, восстановление ионов металлами в соответствии с их стандартными окислительно-восстановительными потенциалами.

Аналитические классификации ионов

В качественном анализе неорганических веществ преимущественно анализируются растворы солей, кислот, оснований, которые в водном растворе находятся в виде ионов. Поэтому химический анализ водных растворов электролитов сводится к открытию отдельных ионов, а не элементов или их соединений. Качественный анализ неорганических веществ делится на качественный анализ катионов и качественный анализ анионов.

Для удобства обнаружения ионы делят на аналитические группы. Классификация ионов на аналитические группы основана на отношении ионов к действию групповых реагентов, на сходстве и различии растворимости образуемых ими соединений и на других признаках.

Кислотно-основная классификация катионов основана на действии кислот и оснований. По этой классификации катионы II и III аналитических групп имеют групповой реагент разбавленную соляную HCl и серную H₂SO₄ кислоту соответственно. В IV аналитическую группу сведены катионы, образующие основания с амфотерными свойствами и растворяющиеся в избытке щелочи, которая является групповым реагентом на эту группу. V и VI аналитические группы имеют групповой реагент – концентрированный раствор (25%) аммиака. Катионы VI аналитической группы образуют с концентрированным раствором аммиака растворимые комплексные аммиакаты, а катионы V аналитической группы от действия концентрированного раствора аммиака образуют осадки гидроксидов.

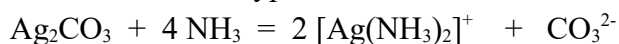
Классификация анионов основана на различной растворимости солей серебра, бария соответствующих анионов.

Групповым реагентом на I аналитическую группу анионов, в которую входят анионы SO₄²⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, SiO₃²⁻, является соль бария (BaCl₂ или Ba(CH₃COO)₂).

Групповым реагентом на II аналитическую группу анионов (Cl⁻, S²⁻) является AgNO₃ в присутствии HNO₃. Образуются осадки: AgCl – белого цвета, Ag₂S – черного цвета. Осадок AgCl не растворяется в кислотах, но растворим в концентрированном растворе аммиака с образованием бесцветного раствора комплексного соединения [Ag(NH₃)₂]Cl. Осадок Ag₂S не растворяется в аммиаке и холодной HNO₃, но растворяется в горячей HNO₃.

При действии AgNO₃ в нейтральной среде анионы I группы могут образовать белые осадки Ag₂SO₄, Ag₂CO₃, желтые осадки Ag₃PO₄, Ag₂SiO₃. Осадок Ag₂SO₄ выпадает из концентрированных растворов и растворяется в воде при разбавлении. Осадки карбоната, фосфата, силиката серебра растворяются в аммиаке, в азотной кислоте. Ag₂SiO₃ разлагается минеральной кислотой до H₂SiO₃.

Растворение в аммиаке идет по уравнению:



При действии AgNO_3 в кислой среде анионы I аналитической группы не образуют осадка.

Редкие анионы VO_3^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} могут образовать осадки с катионами Ag^+ , Ba^{2+} состава Ag_2MoO_4 (белый), Ag_2WO_4 (белый), AgVO_3 (желтый), белого цвета осадки BaMoO_4 , BaWO_4 , $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2$. Молибдаты растворяются в щелочах, кислотах. Вольфраматы растворяются в щелочах и не растворяются в кислотах.

Анионы, как правило, открывают дробным методом в отдельных порциях раствора. Имеются реагенты, которые осаждают или действуют определенным образом на некоторые группы анионов.

Тема 21. Количественный анализ: общие понятия, классификация. Химические и физико-химические методы количественного анализа

Количественный анализ позволяет установить количественные соотношения составных частей исследуемого вещества, минерала или смеси веществ. В отличие от качественного анализа количественный анализ определяет содержание отдельных компонентов в анализируемом веществе или общее содержание вещества в исследуемом продукте.

Химические методы основаны на следующих превращениях: образование осадка или растворение осадка, образование окрашенного соединения или изменение цвета раствора, образование газообразных веществ.

Гравиметрия

Метод основан на измерении массы малорастворимого соединения (осадка), образующегося в результате химической реакции между определяемым компонентом и реактивом. Измерение проводится путем взвешивания на аналитических весах гравиметрической формы.

Определяемый компонент + осадитель = осадок $\rightarrow$ взвешиваемая форма

Титриметрия (объемный анализ)

Метод основан на точном измерении объема раствора известного реактива, пошедшего на реакцию с определяемым компонентом. В титриметрии используют титрованные растворы, концентрация которых известна. Эти растворы называют титрантами. Процесс постепенного приливания (добавления по каплям) раствора титранта к раствору анализируемого вещества называется титрованием. При титровании добавляют количество вещества титранта эквивалентное количеству определяемого вещества.

Требования к реакциям, которые составляют основу методов количественного анализа. Взаимодействие между определяемым компонентом и реактивом должно идти в определенных стехиометрических отношениях по уравнению реакции. Реакция должна идти практически до конца. Продукт реакции должен быть определенного точного состава и формулы.

Реакция должна проходить быстро, с большой скоростью, что особенно важно при прямом титровании. Точно фиксировать точку эквивалентности при медленных реакциях трудно. Побочных или конкурирующих реакций должен быть минимум.

Должен быть удовлетворительный способ нахождения точки эквивалентности и конца титрования.

Фиксирование точки эквивалентности

1. Безиндикаторный способ, если окрашенный реагент в процессе реакции изменяет свою окраску.

Например.

серебряной проволоки, которую путем анодной обработки в хлоридном растворе покрывают тонким слоем хлорида серебра. Вместо серебряной проволоки иногда используют платиновую проволоку, электролитически покрытую серебром. Каломельный электрод представляет собой металлическую ртуть, покрытую слоем твердой каломели Hg_2Cl_2 и погруженную в раствор хлорида калия KCl определенной концентрации. Металлоксидные электроды представляют собой металл, покрытый слоем оксида металла. Его потенциал не зависит от pH раствора.

Индикаторным электродом может быть стеклянный электрод, который относится к мембранным электродам. Стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубку, конец которой сделан в виде тонкостенного шарика из стекла специального состава. Внутрь шарика наливают какой-либо буферный раствор и помещают электрод с устойчивым потенциалом. Вследствие способности стекла обменивать ионы Na^+ на ионы водорода из раствора, на внутренней и наружной поверхности стеклянного шарика устанавливается ионное равновесие, которое определяет потенциал обеих поверхностей шарика. Механизм действия стеклянного электрода следующий. При погружении стеклянного электрода в водный раствор молекулы воды проникают в силикатную решетку, образуя внешний и внутренний гидратированные слои.

В процессе гидратации ионы Na^+ , слабо связанные с силикатной решеткой, обмениваются на ионы водорода:



Концентрация ионов водорода во внутреннем слое постоянна, на границе гидратированных слоев возникает потенциал.

$$E = E^0 - 0,06 \text{ pH}$$

Потенциал стеклянного электрода является функцией потенциала наружной поверхности стеклянного электрода. Потенциал стеклянного электрода в области pH от 1 до 10 является линейной функцией величины pH и не зависит от присутствия окислителей и восстановителей.

Потенциометрическое титрование основано на том, что при постепенном добавлении определенного объема титранта изменяется концентрация ионов в растворе, что сопровождается изменением потенциала на индикаторном электроде, погруженном в титруемый раствор. Концентрация определяемых ионов изменяется в зависимости от объема добавленного титранта неравномерно. Сначала это изменение невелико, затем становится более заметным и около точки эквивалентности происходит скачок потенциала. Максимальное изменение соответствует эквивалентному отношению реагирующих веществ. По результатам титрования строятся кривые титрования: pH - объем добавленного титранта; $\Delta \text{pH} / \Delta V$ от объема добавленного раствора титранта; $\Delta V / \Delta \text{pH}$ от объема добавленного титранта. По кривым титрования находят эквивалентный объем титранта. Зная концентрацию титранта, его эквивалентный объем и объем определяемой щелочи, можно вычислить концентрацию щелочи.

Потенциометрическое титрование можно использовать для различных типов реакций: нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования. Главным является правильный подбор индикаторного электрода. Использование специальных ионоселективных электродов позволяет определять pNa, pK, pNH_4 , pCl, pAg. Можно работать с малыми объемами разбавленных растворов. Проводить титрование окрашенных и мутных растворов, когда нельзя использовать индикаторы. Определять слабые и очень слабые кислоты и основания, смеси кислот или оснований, смеси окислителей или восстановителей в неводных средах.

Фотоколориметрия относится к оптическим методам анализа. Методы анализа, основанные на поглощении света растворами, называют фотометрией. Колориметрия - область фотометрии, использующая видимый свет. Фотоколориметрия - метод анализа,

основанный на измерении поглощения видимого света растворами. Применяется “белый свет” непосредственно или пропущенный через широкополосные светофильтры. Видимый свет - это электромагнитное излучение, которое способно воспринимать человеческий глаз. Характеристика излучения в видимой области: длина волны $\lambda = 380 - 750$ нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-7} \text{ см}$).

В результате поглощения имеют место электронные переходы в молекуле вещества. Поглощение света зависит от электронного строения ионов и молекул вещества. Частицы вещества (атомы, молекулы) могут поглощать кванты энергии и переходить в возбужденное состояние, в котором находится очень короткое время $10^{-10} - 10^{-14}$ с и затем возвращается в основное состояние. Энергия, необходимая для возбуждения, определяется формулой $E = h\nu$, где h - постоянная Планка, ν - частота излучения. Поглощение энергии вызывает переход электрона с внешнего уровня атома на более высокие энергетические уровни. Количество энергии, нужное для такого перехода, сравнительно велико, его может сообщить атому излучение, частота которого выше 10^{14} Гц, в частности, видимый или ультрафиолетовый свет. Для того, чтобы вызвать электронные переходы, необходимо воздействовать на них излучением примерно такой же энергии.

Целью фотокolorиметрического анализа является определение концентрации вещества в растворах окрашенных соединений. Главными оптическими характеристиками окрашенных растворов является цвет и интенсивность цвета (окраски). Цвет связан с длиной волны поглощенной части светового потока и не зависит от структуры вещества. Если вещество не имеет цвета, то проводят соответствующую реакцию, в результате которой образуется окрашенное соединение. Окраску можно усилить, прибавляя реагент, взаимодействующий с определяемым ионом.

Световой поток ослабляется после прохождения через окрашенный раствор в результате поглощения света. Поглощенное количество света тем больше, чем толще слой раствора и чем больше концентрация вещества в растворе. При использовании одной и той же кюветы интенсивность отраженного светового потока I_r постоянна. Для водных растворов эта величина невелика и ею можно пренебречь. Тогда

$$I_0 = I_a + I_b$$

Световой поток, проходя через раствор, теряет часть своей интенсивности. Эта степень ослабления светового потока зависит от природы вещества, от концентрации (C) и от толщины слоя (l). Относительное количество света, поглощенного окрашенным раствором, не зависит от интенсивности падающего светового потока. Поглощенное световое излучение оценивают относительной величиной - поглощением A - оптической плотностью, иногда погашением или экстинкцией, которое представляет собой логарифм отношения интенсивностей световых потоков, входящего I_0 в кювету с раствором вещества и выходящего I_b из нее:

$$A = \lg (I_0 / I_b)$$

Поглощение характеризует в относительных величинах количество поглощенного света, связанное с количеством молекул вещества в растворе.

Закон светопоглощения, называемый законом Бугера-Ламберта-Бера, показывает, что интенсивность прошедшего (выходящего) светового потока через растворы пропорциональна концентрации вещества (C) и толщине поглощающего слоя (l):

$$\lg I_0 / I_b = KCl; \quad A = KCl$$

Коэффициент поглощения K представляет собой поглощение раствора при его концентрации и толщине, равных единице, и является характерным для вещества. Если концентрация раствора выражена в моль/дм³, то K - показатель поглощения раствора, содержащего 1 моль/дм³ вещества, при толщине слоя, равной 1 см. В этом случае показатель поглощения называют молярным поглощением и обозначают ϵ . При

обозначении концентрации раствора в процентах поглощение раствора называют удельным поглощением или удельным показателем поглощения ($E_{1\%}$). Расчет молярного удельного показателя поглощения, который является основной характеристикой поглощающей системы, проводят по формуле:

$$\varepsilon = A / C_M l$$

Для оценки степени поглощения исследуемого раствора проводят сравнение интенсивности потока излучения, проходящего через этот раствор, с интенсивностью потока излучения, проходящего через раствор сравнения, поглощение которого принимают за нуль. Для определения концентрации вещества в исследуемом растворе используют метод калибровочного графика зависимости оптической плотности (A) от концентрации (C). Готовят серию стандартных растворов с известной концентрацией вещества. Измеряют оптическую плотность этих растворов. Строят калибровочный график. По оси (X) откладывают концентрацию (C) вещества стандартных растворов, по оси (Y) - значение оптической плотности (A) этих же растворов.

Калибровочная кривая представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат. Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и по графику определяют его концентрацию.

При подчинении раствора закону светопоглощения Бугера - Ламберта - Бера наблюдается прямолинейная зависимость оптической плотности от концентрации вещества в растворе при постоянном значении толщины слоя. Это строго соблюдается для монохроматических излучений (свет определенной длины волны). Отклонения от закона поглощения возможны при возникновении побочных химических процессов, влиянии посторонних частиц, изменении ионной силы раствора, полимеризации или деполимеризации и др.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте химические методы количественного анализа.
2. Приведите закон Бугера-Ламберта-Бера.

Тема 22. Свойства важнейших классов органических соединений

Данных качественного элементного анализа недостаточно для отнесения вещества к определенному классу соединений. Эта задача решается с помощью функционального анализа, т.е. определения группировок атомов, которые имеют характерную реакционную способность, – так называемых функциональных групп.

Исходя из данных исследований физических особенностей и качественного анализа приблизительно определяют класс, к которому может принадлежать данное соединение. После этого проводят качественные реакции на определенные группы.

1. Качественные реакции на кратные углерод-углеродные связи

а) Реакция с бромом

Соединения, содержащие кратные связи в любых их комбинациях (кроме ароматических), легко присоединяют бром, что определяется по обесцвечиванию брома.

б) Образование ацетиленидов

Ацетилен и однозамещенные ацетиленовые углеводороды образуют ацетилениды – продукты замещения водорода при тройной связи атомом металла, которые легко взрываются от удара молотком или при поджигании.

2. Качественные реакции на ароматические углеводороды

а) Реакция с хлороформом

Чтобы отличить ароматические соединения от алифатических, можно использовать некоторые цветные реакции, например реакцию ароматических углеводородов с

хлороформом в присутствии хлорида алюминия. Реакция сопровождается образованием окрашенных продуктов. Так, при взаимодействии бензола с хлороформом в присутствии хлорида алюминия реакция сопровождается образованием, кроме основного продукта реакции – трифенилметана, окрашенной комплексной соли трифенилхлорметана:

В реакции с бензолом появляется кроваво-красное окрашивание, с дифинилом – пурпурное, с нафталином – синее, с антраценом – зеленое.

б) Нитрование

Можно идентифицировать ароматические углеводороды, используя их способность легко вступать в реакции нитрования. Если при этом выпадает твердое вещество или выделяется нерастворимое в воде масло, то предполагается наличие ароматической системы.

3. Качественные реакции на спирты

а) Ксантогеновая реакция

Это наиболее чувствительная реакция на спиртовую группу. Первичные и вторичные спирты в присутствии щелочей взаимодействуют с сероуглеродом с образованием алкилксантогенатов, которые растворяются в воде. Последние с растворами солей меди образуют коричневые ксантогенаты меди.

Без ксантогената раствор синий. Ксантогенаты третичных спиртов нестойки и разлагаются с образованием ненасыщенных соединений, поэтому третичные спирты не могут быть открыты данной реакцией.

б) Реакция с хлористым ацетилом

Различные первичные и вторичные спирты энергично взаимодействуют с хлористым ацетилом с образованием сложных эфиров. Повышение температуры на 20-30°C свидетельствует о наличии первичного или вторичного спирта. Эту же реакцию дает вода, фенолы, амины.

в) Реакция на гликоли и многоатомные спирты

Полиатомные спирты, содержащие гидроксильные группы у соседних атомов углерода, образуют характерные гликоляты меди (II), растворимые в воде и окрашенные в ярко-синий цвет. Гликоляты устойчивы в щелочной среде, но разлагаются на исходные соединения в кислой среде.

Голубой осадок свежеприготовленного гидроксида меди (II) растворяется, раствор приобретает интенсивную синюю окраску. Так же ведут себя α -аминокислоты и α -аминоспирты.

4. Качественные реакции на фенолы и енолы

Для большинства фенолов и енолов характерна интенсивная цветная реакция с хлоридом железа (III). В случае фенола появляется сине-фиолетовое окрашивание, резорцина – фиолетовое, гидрохинона – желтое, α -нафтола – зеленое. Алифатические енолы (например, метанольный раствор ацетоуксусного эфира) дает красно-желтое окрашивание. При разбавлении водой окраска бледнеет. В случае фенолов, наоборот, разбавление водой увеличивает интенсивность окраски.

5. Качественные реакции на альдегиды и кетоны

а) Реакция с бисульфитом натрия

Альдегиды и алифатические метилкетоны реагируют с бисульфитом натрия с образованием бисульфитных соединений, которые являются натриевыми солями α -оксисульфокислот. В результате выпадает кристаллический осадок.

б) Реакция Толленса на альдегидную группу

Все альдегиды восстанавливают аммиачный раствор оксида серебра. Происходит выпадение серебра на стенках пробирки.

Такую же реакцию дают многоатомные фенолы, diketоны и некоторые ароматические амины.

в) Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином

Наиболее общая реакция на карбонильные соединения - образование 2,4-динитрофенилгидразонов. Динитрофенилгидразоны – ярко-желтые или красные вещества, не растворимые в воде.

г) Реакция с солянокислым гидроксиламином

Образующийся оксим не является сильным основанием, за счет взаимодействия исходных веществ выделяется HCl и увеличивается кислотность среды. Добавляют 1 каплю раствора метилоранжа. Наблюдается отчетливое покраснение раствора. Реакции мешают карбоновые кислоты. В их отсутствии можно убедиться, проверив исследуемое вещество перед анализом на лакмус.

д) Иодоформная реакция

Метилкетоны реагируют с иодом в щелочной среде с образованием хлороформа. Окраска иода исчезает, и появляется осадок йодоформа

6. Качественные реакции на карбоновые кислоты

а) Реакция на лакмус

Такую же реакцию дают ангидриды, галогенангидриды, некоторые фенолы, сульфокислоты, тиофенолы. В пробирку наливают 2-3 мл 5%-ного раствора соды и прибавляют 2-3 капли исследуемого вещества. В отсутствие карбонильной группы выделяются пузырьки углекислого газа.

б) Образование свинцовых и серебряных солей

При взаимодействии натриевых солей карбоновых кислот с солями серебра или свинца образуются быстро темнеющие серебряные (свинцовые) соли этих карбоновых кислот.

7. Качественные реакции на ангидриды и галогенангидриды кислот

Для идентификации ангидридов и галогенангидридов кислот пользуются реакцией с анилином. Продукты реакции – анилиды – твердые вещества. В большинстве случаев выделяется тепло.

8. Качественные реакции на сложные эфиры

Большинство сложных эфиров имеет характерный запах и растворимы в воде. При анализе сложных эфиров используют их способность к гидролизу под действием щелочи. Добавляют несколько капель раствора фенолфталеина и добавляют такое же количество 10%-ного раствора едкого натрия в этиловом (или метиловом) спирте, чтобы было заметно красное окрашивание. Пробирку 5 минут нагревают на водяной бане при температуре 40°C. Уменьшение интенсивности красного окрашивания свидетельствует об образовании кислоты вследствие омыления сложного эфира.

9. Качественные реакции на амины

Определение аминов основывается главным образом на их основности, а также подвижности атомов водорода, связанных с азотом. Амины растворимы в кислотах, имеют характерный запах, дают щелочную реакцию на лакмус.

а) Определение первичных аминов

Для определения первичных аминов применяют изонитрильную реакцию: 0,5 г первичного амина (бутиламин) растворяют в 1 мл этанола, добавляют 2 мл окрашенного раствора едкого натрия, вносят несколько капель хлороформа и быстро нагревают до кипения. Появляется очень неприятный запах, свидетельствующий об образовании изонитрила.

б) Определение вторичных аминов

Для определения вторичных аминов применяют реакцию с нитропруссидом натрия и ацетальдегидом. При наличии вторичных аминов появляется синее или фиолетовое окрашивание.

в) Определение третичных аминов

Третичные амины определяются по реакции с лимонной кислотой и уксусным ангидридом. Появляется красное или пурпурное окрашивание.

10. Качественные реакции на углеводы

а) С α -нафтолом

Реакция с α -нафтолом является общей для всех углеводов. При действии серной кислоты на сложные углеводы сначала происходит их гидролиз, а затем образовавшийся моносахарид конденсируется в 5-оксиметил-фурфурол. Последний конденсируется с двумя молекулами α -нафтола в сложную хиноидную структуру, которая сульфuriруется с образованием яркого красно-фиолетового соединения хиноидного типа. Реакция очень чувствительна.

б) Реакция Фелинга

Взаимодействие сахаров с солями меди (II) в щелочном растворе. Синий цвет исчезает, выделяется желтый или красно-коричневый осадок оксида меди. Если был взят невосстанавливающий дисахарид, то изменения окраски при нагревании не происходит.

в) Реакция Селиванова

Данная реакция позволяет определить кетозы. В пробирку наливают 1 мл 5%-ного раствора исследуемого вещества (фруктоза, раствор сахарозы) и 2 мл реактива Селиванова (раствор 0,05 г резорцина в 100 мл соляной кислоты 1:1). Смесь нагревают 2-3 минуты на водяной бане. Появляется ярко-красное или вишневое окрашивание.

Тема 23. Липиды (жиры и масла).

Цель: познакомиться с современными представлениями о строении и составе липидов и пищевой ценности масел и жиров.

Вопросы для обсуждения:

1. Строение и состав липидов
2. Жирнокислотный состав масел и жиров.
3. Пищевая ценность масел и жиров.
4. Методы выделения липидов из сырья и пищевых продуктов.
5. Методы анализа липидов в сырье и пищевых продуктах.

Липидами (от греч. *lipos* - жир) называют сложную смесь органических соединений с близкими физико-химическими свойствами, которая содержится в растениях, животных и микроорганизмах. Липиды широко распространены в природе и вместе с белками и углеводами составляют основную массу органических веществ всех живых организмов, являясь обязательным компонентом каждой клетки. Они широко используются при получении многих продуктов питания, являются важными компонентами пищевого сырья, полупродуктов и готовых пищевых продуктов, во многом определяя их пищевую и биологическую полноценность и вкусовые качества.

Липиды нерастворимы в воде (гидрофобны), хорошо растворимы в органических растворителях (бензине, диэтиловом эфире, хлороформе и др.).

В растениях липиды накапливаются, главным образом, в семенах и плодах.

Тема 24. Углеводы в пищевых продуктах.

Практическая работа №1. Характеристика состава, строения, свойств, получения и применения моносахаридов (глюкозы), дисахаридов (сахарозы), полисахаридов (крахмала и целлюлозы)

Цель: познакомиться с современными представлениями об углеводах в пищевых продуктах

Вопросы для обсуждения:

1. Классификация углеводов.
2. Характеристика состава и строения моносахаридов (глюкозы).
3. Свойства моносахаридов (глюкозы)
4. Характеристика состава и строения дисахаридов (сахарозы)
5. Свойства дисахаридов (сахарозы)
6. Характеристика состава и строения полисахаридов (крахмала и целлюлозы)
7. Свойства полисахаридов (крахмала и целлюлозы)
8. Усваиваемые и неусваиваемые углеводы .
9. Углеводы в пищевых продуктах

Название "углеводы" было дано соединениям этого класса почти 90 лет назад, когда полагали, что все они содержат углерод, водород и кислород в таких соотношениях, как будто представляют собой различные гидраты углерода общей формулы $C_n(H_2O)_m$. В дальнейшем оказалось, что ряд соединений, принадлежащих по своим свойствам к классу углеводов, содержат водород и кислород в несколько иной пропорции, чем указано в общей формуле (например, дезоксирибоза - $C_5H_{10}O_4$). Однако название "углеводы" сохранилось, хотя химического смысла оно не имеет.

Углеводы широко распространены в природе, они встречаются в свободной или связанной форме в любой растительной, животной или бактериальной клетке. Углеводы составляют три четверти биологического мира и примерно 60-80% калорийности пищевого рациона.

Наиболее распространенный углевод - целлюлоза, структурный компонент деревьев и других растений. Главный пищевой ингредиент - крахмал. Моносахариды встречаются в свободном виде в природе в небольших количествах; в основном они присутствуют как структурные единицы полисахаридов, входят в дисахариды и олигосахариды.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕВОДОВ

Согласно принятой в настоящее время классификации углеводы подразделяются на три основные группы: моносахариды, олигосахариды и полисахариды.

МОНОСАХАРИДЫ

Моносахариды обычно содержат от 3 до 9 атомов углерода, причем наиболее распространены пентозы и гексозы. По функциональной группе они делятся на альдозы и кетозы.

Моносахариды находятся обычно в таутомерном равновесии со своей циклической формой. Таутомерные циклические формы сахаров представляют собой внутренние полуацетали. В результате циклизации появляется новый асимметрический атом углерода, который называют гликозидным (или аномерным). Изомеры относительно аномерного центра называются α - и β -аномерами.

Среди моносахаридов широко известны глюкоза, фруктоза, галактоза, арабиноза, ксилоза и D-рибоза.

Глюкоза (виноградный сахар) в свободном виде содержится в ягодах и фруктах (в винограде до 8%; в сливе, черешне 5-6%; в меде 36%). Из молекул глюкозы построены крахмал, гликоген, мальтоза; глюкоза является составной частью сахарозы, лактозы.

Фруктоза (плодовый сахар) содержится в чистом виде в пчелином меде (до 37%), винограде (7,7%), яблоках (5,5%); является составной частью сахарозы.

Галактоза - составная часть молочного сахара (лактозы), которая содержится в молоке млекопитающих, растительных тканях, семенах.

Арабиноза содержится в хвойных растениях, в свекловичном жоме, входит в пектиновые вещества, слизи, гумми (камеди), гемицеллюлозы.

Ксилоза (древесный сахар) содержится в хлопковой шелухе, кукурузных кочерыжках. Ксилоза входит в состав пентозанов. Соединяясь с фосфором, ксилоза переходит в активные соединения, играющие важную роль во взаимопревращениях сахаров.

В ряду моносахаридов особое место занимает D-рибоза. Почему природа всем сахарам предпочла рибозу - пока не ясно, но именно она служит универсальным компонентом главных биологически активных молекул, ответственных за передачу наследственной информации, - рибонуклеиновой (РНК) и дезоксирибонуклеиновой (ДНК) кислот; входит она и в состав АТФ и АДФ, с помощью которых в любом живом организме запасается и переносится химическая энергия. Замена в АТФ одного из фосфатных остатков на пиридиновый фрагмент приводит к образованию еще одного важного агента НАД - вещества, принимающего непосредственное участие в протекании жизненно важных окислительно-восстановительных процессов. Еще один ключевой агент - рибулозо-1,5-дифосфат. Это соединение участвует в процессах ассимиляции углекислого газа растениями.

ПОЛИСАХАРИДЫ

Олигосахариды. Это полисахариды 1-го порядка, молекулы которых содержат от 2 до 10 остатков моносахаридов, соединенных гликозидными связями. В соответствии с этим различают дисахариды, трисахариды и т. д.

Дисахариды - сложные сахара, каждая молекула которых при гидролизе распадается на две молекулы моносахаридов. Дисахариды, наряду с полисахаридами, являются одним из основных источников углеводов в пище человека и животных. По строению дисахариды являются гликозидами, в которых две молекулы моносахаридов соединены гликозидной связью.

Среди дисахаридов особенно широко известны мальтоза, сахароза и лактоза. Мальтоза, являющаяся α -глюкопиранозил-(1,4)- α -глюкопиранозой, образуется в качестве промежуточного продукта при действии амилаз на крахмал (или гликоген).

Одним из наиболее распространенных дисахаридов является сахароза - обычный пищевой сахар. Молекула сахарозы состоит из одного остатка α -D-глюкозы и одного остатка β -D-фруктозы.

В отличие от большинства дисахаридов, сахароза не имеет свободного полуацетального гидроксила и не обладает восстанавливающими свойствами.

Дисахарид лактоза содержится только в молоке и состоит из β -D-галактозы и D-глюкозы.

Среди природных трисахаридов наиболее известна раффиноза (содержащая остатки фруктозы, глюкозы и галактозы). Она находится в значительных количествах в сахарной свекле и во многих других растениях, в частности в бобовых. В целом олигосахариды, присутствующие в растительных тканях, разнообразнее по своему составу, чем олигосахариды животных тканей.

Полисахариды II-го порядка. Их, с точки зрения общих принципов строения, можно разделить на две группы: гомополисахариды, состоящие из моносахаридных единиц только одного типа, и гетерополисахариды, для которых характерно наличие двух или более типов мономерных звеньев.

С точки зрения функционального назначения полисахариды могут быть разделены на структурные и резервные полисахариды. Важным структурным полисахаридом является целлюлоза, а главные резервные полисахариды - гликоген и крахмал (у животных и растений соответственно).

Крахмал представляет собой комплекс двух гомополисахаридов: линейного - амилозы и разветвленного - амилопектина, общая формула которых $(C_6H_{10}O_5)_n$. Как правило, содержание амилозы в крахмале составляет 10-30%, амилопектина 70-90%. Полисахариды крахмала построены из остатков глюкозы, соединенных в амилозе и в линейных цепях амилопектина α -1,4-связями, а в точках ветвления амилопектина - межцепочными α -1,6-связями.

Крахмал является главной составной частью пищи человека. Хлеб, картофель, крупы, овощи - главный энергетический ресурс его организма.

Гликоген - полисахарид, широко распространенный в тканях животных, близкий по своему строению к амилопектину. Молекула гликогена, как и молекула амилопектина, построена из сильно разветвленных цепочек (разветвление через каждые 3-4 звена) с общим количеством глюкозидных остатков 5-50 тыс (с молекулярной массой 1-10 млн).

Целлюлоза (или клетчатка) является одним из наиболее распространенных растительных гомополисахаридов. Она выполняет роль опорного материала растений, из нее строится жесткий скелет стеблей, листьев. В чистом виде она известна в виде ваты и фильтровальной бумаги (писчая и все другие виды бумаги проклеиваются). Древесина наполовину состоит из клетчатки и, кроме того, содержит связанный с нею лигнин - высокомолекулярное вещество фенольного характера. Целлюлоза представляет собой полимер, содержащий 600-900 остатков глюкозы (средняя молекулярная масса 1-1,5 млн).

В молекуле целлюлозы остатки глюкозы соединены β -(1,4)-гликозидными связями, что определяет линейную структуру полимера. Целлюлоза не расщепляется обычными ферментами желудочно-кишечного тракта млекопитающих, а при действии фермента целлюлазы, выделяемого из кишечной флоры травоядных, распадается на целлодекстрины (олигоцеллосахариды) и целлобиозу.

Тема 24. Углеводы в пищевых продуктах.

Практическая работа №2. Усваиваемые и неусваиваемые углеводы .

Цель: изучить усваиваемые и неусваиваемые углеводы .

С точки зрения пищевой ценности углеводы подразделяются на усваиваемые и неусваиваемые. Усваиваемые углеводы – моно- и олигосахариды, крахмал, гликоген. Неусваиваемые – целлюлоза, гемицеллюлозы, инулин, пектин, гумми, слизи.

При поступлении в пищеварительный тракт усваиваемые углеводы (за исключением моносахаридов) расщепляются, всасываются, а затем или непосредственно утилизируются (в виде глюкозы), или превращаются в жир, или откладываются на временное хранение (в виде гликогена). Накопление жира особенно выражено при избытке в диете простых сахаров и отсутствии расхода энергии.

Обмен углеводов в организме человека складывается в основном из следующих процессов.

Расщепление в желудочно-кишечном тракте поступающих с пищей полисахаридов и дисахаридов – до моносахаридов. Всасывание моносахаридов из кишечника в кровь.

Синтез и распад гликогена в тканях, прежде всего в печени.

Анаэробное расщепление глюкозы – гликолиз, приводящий к образованию пирувата.

Аэробный метаболизм пирувата (дыхание).

Вторичные пути катаболизма глюкозы (пентозофосфатный путь и др.).

Взаимопревращение гексоз.

Глюконеогенез, или образование углеводов из неуглеводных продуктов. Такими продуктами являются, в первую очередь, пировиноградная и молочная кислоты, глицерин, аминокислоты и ряд других соединений.

Глюкоза является основной формой, в виде которой углеводы циркулируют в крови, обеспечивая энергетические нужды организма. Нормальное содержание глюкозы в крови 80-100 мг/100 мл. Избыток сахара превращается в гликоген, который расходуется как источник глюкозы, если мало углеводов поступает с пищей. Процессы утилизации глюкозы замедляются, если поджелудочной железой вырабатывается недостаточно гормона – инсулина. Уровень глюкозы в крови повышается до 200– 400 мг/100 мл, почки перестают задерживать такие высокие концентрации сахара, и сахар появляется в моче. Наступает тяжелое заболевание – сахарный диабет. Быстрый подъем уровня глюкозы в крови вызывают моносахариды и дисахариды, особенно сахароза. На ворсинках тонкого кишечника из сахарозы и других дисахаридов высвобождаются остатки глюкозы, которые быстро поступают в кровь.

При потреблении фруктозы уровень глюкозы в крови увеличивается менее резко. Фруктоза в большей степени задерживается печенью, а поступив в кровь, скорее вступает в обменные процессы. Утилизация фруктозы не требует инсулина, поэтому она может потребляться и больными сахарным диабетом. Фруктоза в меньшей степени, чем глюкоза и сахароза, вызывает кариес зубов. Большая целесообразность потребления фруктозы по сравнению с другими сахарами связана и с тем, что фруктоза обладает большей сладостью.

Моносахарид галактоза в свободном виде в пищевых продуктах не встречается. Она является продуктом расщепления молочного сахара.

Дисахарид лактоза содержится только в молоке и молочных продуктах (сыры, кефир и т. д.), составляя примерно 1/3 сухих веществ. Гидролиз лактозы в кишечнике протекает замедленно, в связи с чем ограничиваются

процессы брожения и нормализуется деятельность кишечной микрофлоры. Кроме того, поступление лактозы в пищеварительный тракт способствует развитию молочнокислых бактерий, являющихся антагонистами патогенной и условно-патогенной микрофлоры, гнилостных микроорганизмов.

Неусваиваемые углеводы человеческим организмом не утилизируются, но они чрезвычайно важны для пищеварения и составляют (вместе с лигнином) так называемые пищевые волокна. Пищевые волокна выполняют следующие функции в организме человека:

стимулируют моторную функцию кишечника;

препятствуют всасыванию холестерина;

играют положительную роль в нормализации состава микрофлоры кишечника, в ингибировании гнилостных процессов;

оказывают влияние на липидный обмен, нарушение которого приводит к ожирению;

адсорбируют желчные кислоты;

способствуют снижению токсичных веществ жизнедеятельности микроорганизмов и выведению из организма токсичных элементов.

При недостаточном содержании в пище неусваиваемых углеводов наблюдается увеличение сердечно-сосудистых заболеваний, злокачественных образований прямой кишки. Суточная норма пищевых волокон составляет 20–25 г.

Тема 24. Углеводы в пищевых продуктах.

Практическая работа №3. Углеводы в пищевых продуктах

Цель: изучить углеводы в пищевых продуктах.

Углеводы составляют 3/4 сухой массы растений и водорослей, они содержатся в зерновых, фруктах, овощах и в других продуктах.

Главными усваиваемыми углеводами в питании человека являются крахмал и сахароза. Крахмал - главный энергетический ресурс человеческого организма. Источники крахмала - зерновые, бобовые, картофель. На долю крахмала приходится примерно 80% всех потребляемых человеком углеводов.

Моносахариды и олигосахариды (в том числе сахароза) присутствуют в зерновых в относительно малых количествах. Сахароза обычно поступает в человеческий организм с продуктами, в которые она добавляется (кондитерские изделия, напитки, мороженое и др.). Принимая во внимание то, что сахароза в значительной степени способствует росту глюкозы в крови, следует отметить, что продукты с высоким содержанием сахара (в первую очередь кондитерские изделия) являются наименее ценными из всех углеводных продуктов.

В настоящее время можно считать доказанным, что необходимо увеличивать в рационе пищевые волокна. Источником их являются ржаные и пшеничные отруби, овощи, фрукты. Хлеб из цельного зерна, с точки зрения содержания пищевых волокон, гораздо более ценен, чем хлеб из муки высших сортов, не содержащих алейронового слоя и зародыша.

Углеводы плодов представлены в основном сахарозой, глюкозой и фруктозой, а также клетчаткой и пектиновыми веществами (в черной смородине - 1,1; в сливе - 0,9; в клюкве - 0,7; в корках цитрусовых - 20-30; в корках яблок - 8-20% пектиновых веществ).

Животные продукты содержат значительно меньше усваиваемых углеводов, чем растительные. Мясной и печеночный гликогены подобны по строению крахмальному амилопектину и усваиваются так же, как крахмал.

КОРОТКО О ГЛАВНОМ

1. Углеводы составляют наибольшую в процентном отношении часть пищи - в среднем 250-400 г в день. Основная функция углеводов - обеспечение организма энергией (55-70% общей калорийности в сутки).

2. Углеводы пищи делятся на простые углеводы, включающие моно - и дисахариды, и сложные углеводы - полисахариды. Полисахариды включают усвояемые (крахмал и гликоген) и неусвояемые некрахмальные полисахариды, называемые пищевыми волокнами.

3. Основными источниками углеводов являются продукты растительного происхождения: продукты из зерна и муки (хлебобулочные изделия, крупы, макароны), сахар, овощи фрукты. Животные продукты содержат лактозу, гликоген, глюкозу в малых количествах.

4. Пищевые волокна содержатся исключительно в растительных продуктах: овощах, фруктах, бобовых и продуктах из зерна. Правильное здоровое питание предполагает обязательное потребление пищевых волокон (около 25 г в сутки).

5. Физиологические эффекты пищевых волокон обеспечивают поддержание нормальной функции желудочно-кишечного тракта, особенно толстого кишечника,

вливают на состав микрофлоры (пребиотическая функция) и перистальтику кишечника; играют важную роль в профилактике тяжелых заболеваний человека: сердечно-сосудистых, некоторых видов рака, диабета.

6. Такие источники углеводов, как овощи, фрукты, ягоды являются источниками биологически активных веществ - витаминов и природных антиоксидантов, играющих важную регуляторную функцию в физиологических процессах, а также факторами предупреждения современных заболеваний человека.

7. Ежедневное потребление сахара не должно превышать 50 г, так как он способствует развитию кариеса зубов и ожирения.

Тема 25. Аминокислоты и белки.

Практическая работа №1. Распознавание важнейших аминокислот и белков в животном и растительном сырье, получение и оценка качества отдельных белковых продуктов.

Цель: познакомиться с составом, строением, свойствами аминокислот и белков.

Вопросы для обсуждения:

1. Характеристика состава, строения, свойств аминокислот и белков.
2. Аминокислоты и их функции в организме.
3. Незаменимые аминокислоты.
4. Пищевая и биологическая ценность белков.
5. Распознавание важнейших аминокислот и белков в животном и растительном сырье.
6. Получение и оценка качества отдельных белковых продуктов.
7. Функции аминокислот и белков в организме.
8. Определение пищевой и биологической ценности белков.

Белки или протеины - высокомолекулярные азотсодержащие органические соединения, молекулы которых построены из остатков аминокислот. Названием белки (или белковые вещества) в отечественной литературе принято обозначать класс соединений, которые по аналогии с белком куриного яйца при кипячении (денатурации) приобретают белый цвет. Термин "протеины", введенный Барцелиусом в 1838 г., происходит от греческого слова *proteios*, означающего "первостепенный". Оно достаточно точно отражает главенствующее биологическое значение важнейшего класса соединений, которое заключается в обеспечении сложной иерархии молекулярной структуры и специфических функций живых организмов.

В природе существует примерно от 10¹⁰ до 10¹² различных белков, составляющих основу 1,2 · 10⁶ видов живых организмов, начиная от вирусов и заканчивая человеком. Огромное разнообразие белков обусловлено способностью 20 протеиногенных α-аминокислот взаимодействовать друг с другом с образованием полимерных молекул с молекулярной массой от 5 тыс до 1 млн (и более) дальтон<<http://www.edulib.ru/storage.aspx/HTML/001/001/B3465/B3465Part4-17..> К примеру, включение в состав белка остатков только 15 аминокислот приводит к получению приблизительно 1,3 · 10¹² изомеров. Поэтому нетрудно представить, какое многообразие белков со всеми особенностями структурной организации возможно в природе при условии включения в полимерную цепь около сотни и более протеиногенных аминокислот.

Каждый вид живых организмов характеризуется индивидуальным набором белков, определяемым наследственной информацией, закодированной в ДНК. Информация о линейной последовательности нуклеотидов ДНК переписывается в линейную

последовательность аминокислотных остатков, которая, в свою очередь, обеспечивает самопроизвольное формирование трехмерной устойчивой структуры индивидуального белка.

Расположение белковых молекул в пространстве определяет их биологические функции, главными из которых являются структурная (кератин волос, ногтей, коллаген соединительной ткани, эластин, муцины слизистых выделений), каталитическая (ферменты), транспортная (гемоглобин, миоглобин, альбумины сыворотки), защитная (антитела, фибриноген крови), сократительная (актин, миозин мышечной ткани), гормональная (инсулин поджелудочной железы, гормон роста, гастрит желудка) и резервная (овальбумин яйца, казеин молока, ферритин селезенки).

Резервная, или питательная, функция заключается в использовании белков в качестве источника аминокислот, расходуемых на синтез белков и других активных соединений, регулирующих процессы обмена, например, в развивающемся плоде или проростках растений. Подобного рода белки откладываются про запас в процессах созревания семян и жизнедеятельности животных. Поэтому их еще называют запасными. Запасные белки растительного происхождения, в соответствии с классификацией Осборна, относятся к классам проламинов (глиадин пшеницы, гордеин ячменя, зеин кукурузы) и глютелинов (оризенин риса, глютелин пшеницы). Такие белки достаточно широко распространены в природе и в относительно большом количестве входят в состав пищи и кормов животных.

Белковые вещества участвуют в осуществлении множества и других важнейших процессов в организме, таких, например, как возбудимость, координация движений, дифференцировка клеток.

Учитывая то, что белки составляют значительную часть сухого вещества не только живых организмов, но и продуктов питания, а также то, что они наделены рядом специфических свойств и функций, которые не являются характерными для других классов соединений, определение состава и структурно-функциональной организации полипептидов включает в себе ответ на решение многих важнейших проблем не только в биологии и медицине, но и в производстве, хранении и потреблении пищевых изделий. Углубленное изучение данного класса соединений в курсе пищевой химии (в рамках фундаментальных и прикладных исследований) необходимо в связи с конечной целью - сохранением здорового образа жизни человека и продлением сроков его жизни. Этим следует руководствоваться специалистам, занятым в современном производстве пищевых продуктов.

В естественных науках проблема белка включает два аспекта. Первый из них заключается в исследовании природы белка и его биологических функций в качестве ингредиента протоплазмы клетки, играющего первостепенную роль в развитии живых организмов (в прижизненных процессах).

Второй включает изучение его ресурсов как обязательного компонента пищи, путей их увеличения (с приданием особого значения белку растительного происхождения), разработку способов улучшения качества белка с учетом функциональных свойств и зависимости их от реакционной способности, структурной организации, физико-химических, биохимических и других видов превращений в технологических процессах производства и хранения пищевых продуктов. Несмотря на то, что обе стороны проблемы изучения белка самостоятельны, в то же время они и взаимосвязаны, так как дополняют друг друга конкретными знаниями как при изучении физиологических процессов в организме, так и процессов приготовления пищи при разработке продуктов питания и условий их хранения. Вопросы первого аспекта проблемы белка составляют предмет изучения биохимии и молекулярной биологии, второго - пищевой химии.

Тема 25. Аминокислоты и белки.

Практическая работа №2. Изучение функций аминокислот и белков в организме.

Цель: Изучить функций аминокислот и белков в организме.

Значение аминокислот для организма в первую очередь заключается в том, что они используются для синтеза белков, метаболизм которых занимает особое место в процессах обмена веществ между организмом и внешней средой. Аминокислоты непосредственно участвуют в биосинтезе большого количества других биологически активных соединений, регулирующих процессы обмена веществ в организме, таких как нейромедиаторы и гормоны. Аминокислоты служат донорами азота при синтезе всех азотсодержащих небелковых соединений, в том числе нуклеотидов, гема, креатина, холина и др.

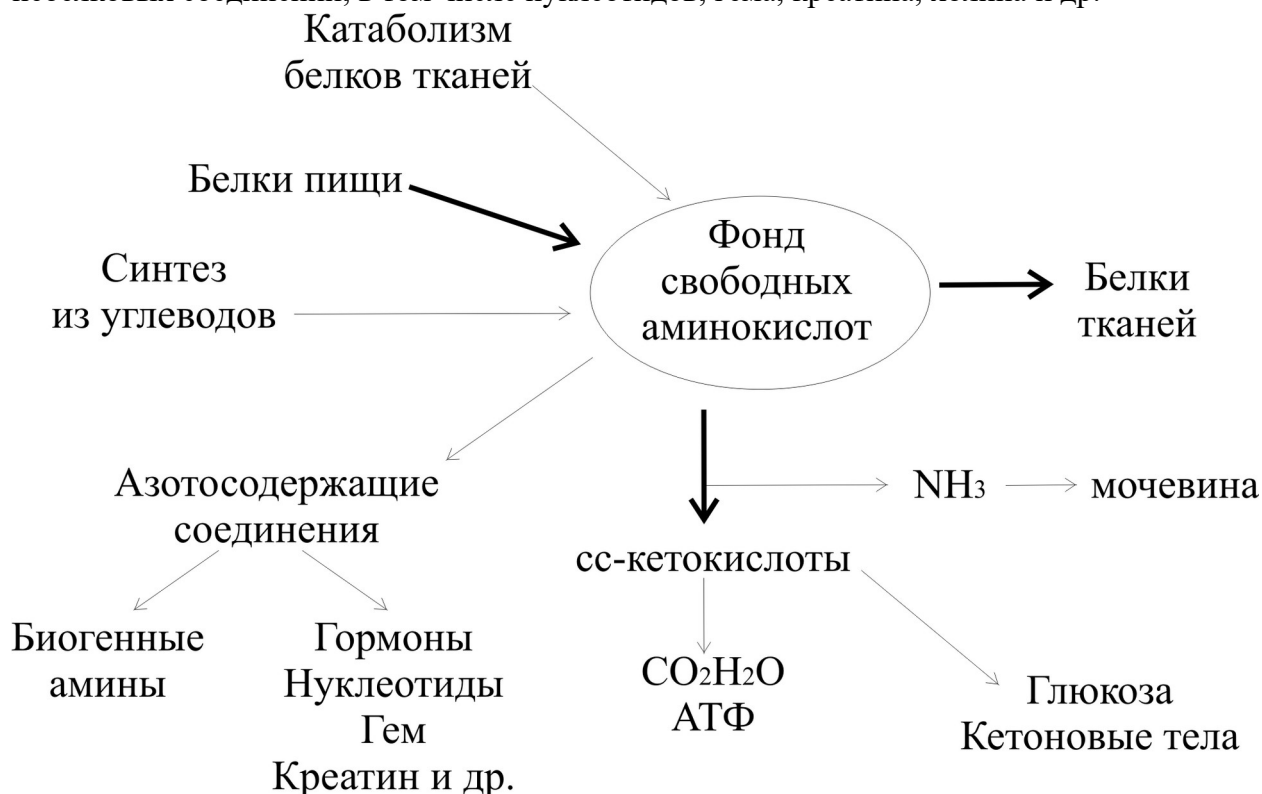


Рис. 23.1. Общая схема метаболизма аминокислот в организме

Катаболизм аминокислот является источником энергии для синтеза АТФ. Энергетическая функция аминокислот становится значимой при голодании, некоторых патологических состояниях (сахарный диабет). Именно обмен аминокислот осуществляет взаимосвязь многообразных химических превращений в живом организме.

Большая часть аминокислот входит в состав белков, количество которых в организме взрослого человека составляет примерно 15 кг.

Какой-либо специальной формы депонирования аминокислот и белков, подобно глюкозе или жирным кислотам не существует. Поэтому резервом аминокислот могут служить все функциональные и структурные белки тканей, но преимущественно белки мышц. В организме человека в сутки распадается на аминокислоты около 400 г белков, примерно такое же количество синтезируется. Поэтому тканевые белки не могут восполнять затраты аминокислот при их катаболизме и использовании на синтез других веществ. Период полураспада белков различен – от нескольких минут до нескольких суток. Первичными источниками аминокислот не могут служить и углеводы, так как из них синтезируется только углеродная часть молекулы, а аминогруппа поступает от других аминокислот. Следовательно, основным источником аминокислот организма служат белки пищи.

Показателем, отражающим интенсивность аминокислотного обмена, является **азотистый баланс** – разница между количеством азота, поступающего с пищей, и количеством выделяемого азота (преимущественно в виде мочевины и аммонийных солей).

Переваривание белков начинается в желудке под действием ферментов желудочного сока. За сутки его выделяется до 2,5 литров и он отличается от других пищеварительных соков сильно кислой реакцией, благодаря присутствию свободной соляной кислоты, секретируемой обкладочными клетками слизистой желудка.

Секреция соляной кислоты представляет активный транспорт, осуществляемый протонной АТФ-азой с затратой АТФ.

Роль соляной кислоты:

- денатурирует белки;
- стерилизует пищу;
- вызывает набухание труднорастворимых белков;
- активирует пепсиноген;
- создает рН-оптимум для действия пепсина;
- способствует всасыванию железа;
- вызывает секрецию секрета в двенадцатиперстной кишке.

В желудочном соке содержатся протеолитические ферменты пепсин, гастриксин и реннин. Главным из них является пепсин. Он вырабатывается главными клетками слизистой желудка в виде профермента пепсиногена. Активация его осуществляется соляной кислотой (медленная) и аутокаталитически пепсином (быстрая) путем отщепления фрагмента полипептидной цепи с N-конца (частичный протеолиз). При этом происходит изменение конформации молекулы и формирование активного центра. Пепсин действует при значениях рН 1,5-2,5 и является эндопептидазой с относительной специфичностью действия, расщепляющей пептидные связи внутри белковой молекулы.

Кроме пепсина в желудочном соке содержится фермент гастриксин, проявляющий протеолитическую активность при рН 3,0-4,0. По-видимому, именно он начинает переваривание белков.

В желудочном соке грудных детей содержится фермент реннин, который имеет большое значение для переваривания белков у грудных детей, т.к. катализирует створаживание молока (превращение растворимого казеиногена в нерастворимый казеин), в результате чего замедляется продвижение нерастворимого казеина в двенадцатиперстную кишку и он дольше подвергается действию протеаз.

Образовавшиеся в результате действия пепсина в желудке полипептиды поступают в двенадцатиперстную кишку, куда выделяется сок поджелудочной железы. Панкреатический сок имеет щелочную реакцию (рН 7,5-8,2), что обусловлено высоким содержанием бикарбонатов. Кислое содержимое, поступающее из желудка нейтрализуется, и пепсин теряет свою активность.

В панкреатическом соке содержатся протеолитические ферменты трипсин, химотрипсин, карбоксипептидаза и эластаза, которые вырабатываются также в виде проферментов. Трипсиноген активируется энтерокиназой (вырабатывается клетками слизистой двенадцатиперстной кишки), переходит в активный трипсин, который активирует все остальные ферменты поджелудочного и кишечного сока. Клетки поджелудочной железы защищены от действия протеаз тем, что ферменты желудочного сока образуются в виде неактивных предшественников, а в панкреас синтезируется особый белок-ингибитор трипсина. В полости ЖКТ протеазы не контактируют с белками клеток, поскольку слизистая оболочка покрыта слоем слизи, а каждая клетка содержит на наружной поверхности плазматической мембраны полисахариды, которые не

расщепляются протеазами. Разрушение клеточных белков ферментами желудочного или кишечного сока происходит при язвенной болезни.

Переваривание продуктов протеолиза пищевых белков в тонком кишечнике осуществляется с помощью amino-, di-, и трипептидаз, которые функционируют преимущественно пристеночно.

Таким образом, конечными продуктами переваривания белков в ЖКТ являются свободные аминокислоты, которые всасываются.

Всасывание аминокислот.

Происходит путем активного транспорта с участием переносчиков. Максимальная концентрация аминокислот в крови достигается через 30-50 мин после приема белковой пищи. Перенос через щеточную каемку осуществляется целым рядом переносчиков, многие из которых действуют при участии Na^+ -зависимых механизмов симпорта. Причем аминокислоты конкурируют друг с другом за специфические участки связывания. Выяснено, что существуют транспортные системы, переносящие аминокислоты определенного строения: нейтральные с небольшим радикалом, нейтральные с объемным радикалом, кислые, основные и иминокислоты.

В настоящее время, расшифрован механизм транспорта аминокислот в клетки кишечника, мозга, почек, получивший название γ -глутамильного цикла Майстера, ключевым ферментом которого является γ -глутамилтрансфераза.

Всосавшиеся аминокислоты попадают в порталный кровоток и, следовательно, в печень, а затем в общий кровоток. Освобождается кровь от свободных аминокислот очень быстро – уже через 5 мин 85-100% их оказывается в тканях. Особенно интенсивно аминокислоты поглощаются печенью и почками.

Тема 25. Аминокислоты и белки.

Практическая работа №3 Определение пищевой и биологической ценности белков.

Цель: Определение пищевой и биологической ценности белков.

Обмен белков занимает особое место в многообразных превращениях веществ, характерных для всех живых организмов. Существенное влияние на белковый обмен оказывает характер питания, в частности, количество принимаемого с пищей белка и его качественный состав.

При недостаточном поступлении белков с пищей распад тканевых белков организма превосходит их синтез. Принятые нормы белка для человека учитывают разные климатические условия, возраст, условия труда, профессию и другие факторы.

Суточная потребность человека в белках составляет 100-120 г при трате общего количества энергии 12 000 кДж, для людей физического труда – 130-150 г, а для детей раннего возраста – 55-72 г. Отсутствие или недостаток белков в пище сопровождается задержкой роста, падением веса тела и вызывает ряд общих патологических изменений в организме. Особенно чувствительны к белковому голоданию нервная и эндокринная система, и в первую очередь кора головного мозга.

Состояние белкового обмена в организме зависит не только от количества принимаемого с пищей белка, но и от его качественного состава, определяющего биологическую ценность пищевых белков.

Принимаемые с пищей белки значительно отличаются по своему аминокислотному составу и биологической ценности. Биологическая ценность белков определяется, главным образом, следующими факторами:

– ***Близостью аминокислотного состава пищевого белка к аминокислотному составу белков тела.*** Чем ближе аминокислотный состав принимаемого пищевого белка к аминокислотному составу белков организма, тем выше его биологическая ценность. Для

человека, например, белки мяса, молока, яиц биологически более ценны, поскольку их аминокислотный состав ближе к аминокислотному составу органов и тканей человека. Однако это не исключает приема растительных белков, в которых содержится необходимый набор аминокислот, но в другом соотношении.

– **Степенью усвоения пищевого белка.** Степень усвоения любого пищевого продукта зависит также от эффективности его распада под влиянием ферментов желудочно-кишечного тракта. Ряд белковых веществ, например, фиброин шелка, кератин волос, рогов, копыт и др., несмотря на их близкий аминокислотный состав к белкам тела человека, почти не используются в качестве пищевого белка, поскольку они не гидролизуются протеиназами желудочно-кишечного тракта человека и большинства животных.

– **Содержанием в белках незаменимых аминокислот.** Известно, что из 20 аминокислот, входящих в состав белков, только 10 способны синтезироваться в организме человека и животных – это заменимые аминокислоты, остальные 10 аминокислот (валин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, триптофан, фенилаланин, лизин, гистидин, аргинин) не синтезируются в организме и являются незаменимыми. Такие аминокислоты, как гистидин и аргинин относятся к полузаменимым (частично заменимым), т.е. они могут синтезироваться в организме, но в количестве, недостаточном для сохранения нормальной жизнедеятельности человека. Следовательно, незаменимые аминокислоты должны быть обязательно введены в организм человека или животного с пищей. Если их будет в пище недостаточно, то нормальное развитие и жизнедеятельность организма нарушаются.

Также следует отметить, что недостаток в пище одной незаменимой аминокислоты ведет к неполному усвоению других аминокислот.

Вместе с тем было доказано, что потребности отдельных незаменимых аминокислот могут быть частично компенсированы заменимыми аминокислотами. Например, тирозин снижает потребность в фенилаланине, цистеин снижает потребность в метионине, а глутаминовая кислота в аргинине.

Для оценки биологической ценности пищевого белка важное значение имеет знание его аминокислотного состава. Отдельные белки могут быть биологически неполноценны по своему аминокислотному составу. Однако необходимо исследовать аминокислотный состав не отдельных белков, а всего их комплекса, содержащегося в пищевом продукте. Только при таком подходе могут быть получены правильные данные об аминокислотном составе, а следовательно, и о пищевой ценности продукта. Так, например, цельное кукурузное зерно содержит 2,5% лизина, 0,7% триптофана, в то время как выделенный из кукурузы белок зеин не содержит лизина вообще, а триптофана в нем всего 0,1%. Поэтому, для питания большое значение имеет сбалансированность аминокислотного состава белков.

По содержанию в белке незаменимых аминокислот, определяемых химическими методами, вычисляют аминокислотный скор, которым характеризуют биологическую ценность белка. В продукте определяют содержание каждой незаменимой аминокислоты. Найденное количество вычисляют в процентах к содержанию той же аминокислоты в идеальном белке (куриного яйца, молока). Чаще всего в качестве идеального белка принимают аминокислотную шкалу комитета ФАО/ВОЗ. Аминокислотный скор каждой незаменимой аминокислоты в идеальном белке (шкале ФАО/ВОЗ) принимают за 100 %. Расчет сора ведут по формуле

$$AK = \frac{A}{B} \cdot 100 \quad (1)$$

где А – количество, мг, незаменимой аминокислоты в 1 г исследуемого белка;

В – количество, мг, этой же незаменимой аминокислоты в 1 г идеального белка (данные аминокислотной шкалы ФАО/ВОЗ).

По вычисленному скору определяют лимитирующую биологическую ценность изучаемого белка – аминокислоту с наименьшим скором.

Таким образом, для нормального роста и гармоничного развития организма человека большое значение имеют составление и подбор пищевых продуктов, содержащих оптимальный аминокислотный состав и обеспечивающих физиологически полноценное питание для различных групп населения.

Тема 26. Физико-химические изменения органических веществ пищевых продуктов.

Цель: познакомиться с влиянием технологической обработки на состав пищевых продуктов.

Вопросы для обсуждения:

1. Влияние технологической обработки на состав пищевых продуктов.
2. Превращения углеводов, белков, липидов при производстве продуктов питания, факторы, влияющие на данные процессы.
3. Свойства ВМС.
4. Набухание и растворение полимеров, факторы, влияющие на данные процессы.
5. Студни, методы получения, синерезис.
6. Изменение углеводов, белков, жиров в технологических процессах

Нативная трехмерная структура белков поддерживается разнообразием внутри- и межмолекулярных сил и поперечных связей. Любое изменение условий среды в технологических потоках производства пищевых продуктов оказывает влияние на нековалентные связи молекулярной структуры и приводит к разрушению четвертичной, вторичной и третичной структуры. Разрушение нативной структуры, сопровождающееся потерей биологической активности (ферментативной, гормональной), называют денатурацией. С физической точки зрения денатурацию рассматривают как разупорядочение конформации полипептидной цепи без изменения первичной структуры. Процесс денатурации протомера схематически представлен на рис. Денатурация олигомерного белка заключается в диссоциации на протомеры, сопровождающейся или не сопровождающейся изменением их конформации.

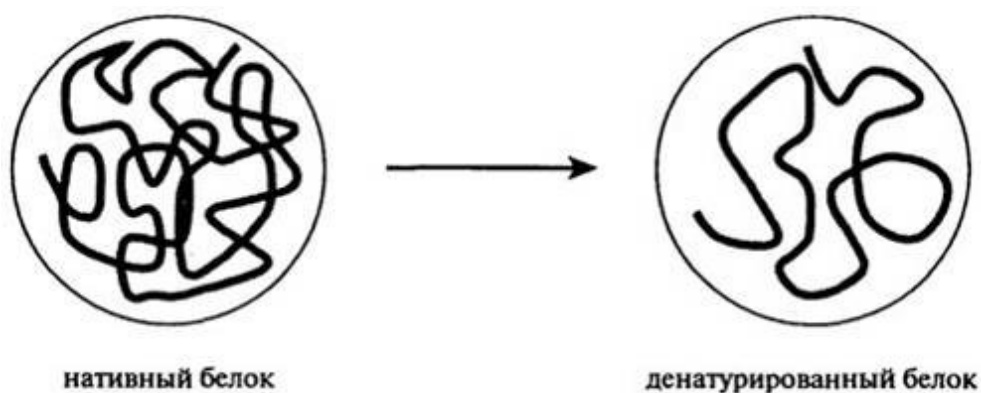


Рис. Схема денатурации протомера

Большинство белков денатурируются в присутствии сильных минеральных кислот или оснований, при нагревании, охлаждении, обработке поверхностно-активными

веществами (додецилсульфатом), мочевиной, гуанидином, тяжелыми металлами (Ag, Pb, Hg) или органическими растворителями (этанолом, метанолом, ацетоном). Широкое применение кислот, оснований, солей, органических растворителей предусматривается в практике выделения белков из пищевого сырья и готовых продуктов при изучении их свойств и структурных особенностей, а также при экстракции и очистке в технологии выделения концентратов и изолятов. Денатурированные белки обычно менее растворимы в воде, так как их полипептидные цепи настолько сильно переплетены между собой, что затрудняется доступ молекул растворителя к радикалам остатков аминокислот.

Большая часть белков денатурируется при 60-80°C, однако встречаются белки и термостабильные, например, α -лактоглобулин молока и α -амилазы некоторых бактерий. Повышенная устойчивость белков к нагреванию часто обуславливается наличием в их составе большого количества дисульфидных связей. Однако степень денатурирующего воздействия температуры на белки зависит и от их влажности, реакции и солевого состава среды и присутствия небелковых соединений. Например, температура денатурации белков сои и подсолнечника существенно понижается в присутствии кислот жирного ряда, в кислой и влажной среде, но повышается в присутствии сахарозы и крахмала.

Факторы, вызывающие денатурацию белков, имеют особо важное значение для регулирования активности ферментов. Любые воздействия, направленные на стабилизацию вторичной и третичной структуры, приводят к повышению активности ферментов, а те, которые разрушают нативную структуру, к их инактивации.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Рекомендуемая литература

Основные источники:

1. Стась Н.Ф. Общая и неорганическая химия [Электронный ресурс] : справочник для СПО / Н.Ф. Стась. — Электрон. текстовые данные. — Саратов: Профобразование, 2020. — 92 с. — 978-5-4488-0022-1. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66393.html>
2. Дроздов, А. А. Химия [Электронный ресурс] : учебное пособие для СПО / А. А. Дроздов, М. В. Дроздова. — Электрон. текстовые данные. — Саратов : Научная книга, 2020. — 317 с. — 978-5-9758-1900-0. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/87083.html>
3. Белик В.В. Физическая и коллоидная химия : учебник для студ. Учреждений сред.проф.образования / В.В. Белик, К.И. Киенская.— М. : Издательский центр «Академия», 2019. – 288 с.

Дополнительные источники:

1. Шугалей И.В. Химия белка [Электронный ресурс] : учебное пособие / И.В. Шугалей, А.В. Га-рабаджиу, И.В. Целинский. — Электрон. текстовые данные. — СПб. : Проспект Науки, 2019. — 200 с. — 978-5-903090-54-9. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/35818.html>
2. Репетитор по химии [Электронный ресурс] / А.С. Егоров [и др.]. — Электрон. текстовые дан-ные. — Ростов-на-Дону: Феникс, 2019. — 764 с. — 978-5-222-28049-2. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/59423.html>

Интернет источники:

<http://www.chemnet.ru> – химическая информационная сеть химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова;

<http://www.ximuk.ru> – база знаний по химическим дисциплинам;

<http://www.chemistry.ru> – мультимедийный учебный онлайн-курс «Открытая химия 2.7».

Таблица 1. Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^0_{298}$, энтропии S^0_{298} и энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0_{298}$ некоторых веществ при 298 К (25 °С)

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$ кДж/моль	S^0_{298} Дж/моль·К	$\Delta_f G^0_{298}$ кДж/моль
Al (к)	–	28,32	–
Al ₂ O ₃ (к)	–1676	50,9	–1580
C(графит)	–	5,7	–
CO (г)	–110,5	197,5	–137,1
CO ₂ (г)	–393,5	213,7	–394,4
CH ₄ (г)	–74,9	186,2	–50,8
C ₂ H ₂ (г)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	68,1
CH ₃ OH (ж)	–238,6	126,8	–166,23
C ₂ H ₅ OH (г)	–235,3	278	–167,4
CaCO ₃ (к)	–1207,1	92,9	–1128,7
CaO (к)	–635,5	39,7	–604,4
CaC ₂ (к)	–62,7	70,3	–67,8
Ca(OH) ₂ (к)	–986,2	83,4	–898,5
CuO (к)	–162	42,6	–129,4
Fe (к)	–	27,2	–
FeO (к)	–264,8	58,8	–244,3
Fe ₂ O ₃ (к)	–822,2	89,9	–740,8

H ₂ (г)	–	130,6	–
H ₂ O (г)	–241,8	188,7	–228,6
H ₂ O (ж)	–285,8	70,1	–237,3
H ₃ PO ₄ (к)	–1279,9	110,5	–1119,9
NH ₃ (г)	– 46,2	192,6	–16,7
NH ₄ NO ₃ (к)	–365,7	151,1	–183,9
NO (г)	90,3	210,6	86,7
NO ₂ (г)	33,5	240,4	51,84
N ₂ O(г)	82,1	220	104,2
O ₂ (г)	–	205	–
PCl ₃ (г)	–277	311,7	–286,3
PCl ₅ (г)	–369,4	324,6	–362,9
P ₂ O ₅ (к)	–1492	114,5	–1348,8
Pb (к)	–	64,9	–
PbO (к)	–217,3	69,5	–188,5
PbO ₂ (к)	–276,6	76,4	–219

Таблица 2. Растворимость солей и оснований в воде (Р – растворимое, М – малорастворимое, Н – практически нерастворимое вещество, прочерк – означает, что вещество не существует или разлагается водой)

Катионы	Анионы										
	ОН [–]	Cl [–]	S ^{2–}	NO ₃ [–]	SO ₃ ^{2–}	SO ₄ ^{2–}	CO ₃ ^{2–}	CrO ₄ ^{2–}	SiO ₃ ^{2–}	PO ₄ ^{3–}	CH ₃ COO [–]
NH ₄ ⁺	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	Р	Р
Li ⁺	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р
Na ⁺	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
K ⁺	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Ag ⁺	–	Н	Н	Р	Н	М	Н	Н	–	Н	Р
Mg ²⁺	М	Р	М	Р	М	Р	Н	Р	Н	Н	Р
Ca ²⁺	М	Р	М	Р	Н	М	Н	М	Н	Н	Р

Ba²⁺	P	P	P	P	H	H	M	H	H	H	P
Zn²⁺	H	P	H	P	H	P	H	H	H	H	P
Hg²⁺	–	P	H	P	H	P	–	H	–	H	P
Pb²⁺	H	M	H	P	H	H	H	H	H	H	P
Cu²⁺	H	P	H	P	H	P	H	H	–	H	P
Fe²⁺	H	P	H	P	H	P	H	–	H	H	P
Fe³⁺	H	P	–	P	–	P	–	–	H	H	–
Al³⁺	H	P	–	P	–	P	–	–	H	H	P
Cr³⁺	H	P	–	P	–	P	–	H	–	H	–