

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Обнинский институт атомной энергетики –

филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

(ИАТЭ НИЯУ МИФИ)

Одобрено на заседании
УМС ИАТЭ НИЯУ МИФИ
Протокол от 25.08.2025
№ 1-08/2025

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
по преподаванию учебной дисциплины**

Общая и неорганическая химия

название дисциплины

для студентов специальности/направления подготовки

04.03.01 Химия

Шифр, название специальности/направления подготовки

специализации/профиля

Аналитическая химия

Шифр, название специализации/профиля

Форма обучения: **очная**

г. Обнинск 2025 г.

Данные методические рекомендации соответствуют программе по неорганической химии по направлению подготовки 04.03.01 Химия. В каждом разделе представлено краткое теоретическое введение, облегчающее понимание основных положений изучаемой темы, приведены вопросы и задания для самостоятельного решения.

Освоение программы дисциплины «Неорганическая химия» предусматривает: лекции (128 часов), семинарские занятия (64 часа), лабораторные работы (128 часов), текущий контроль в виде выполнения контрольных работ, защит лабораторных работ, промежуточный контроль - экзамен.

1 Основные понятия и законы химии

Химия — это наука о веществах и их превращениях друг в друга.

Вещество — это совокупность молекул, имеющих одинаковый качественный и количественный состав и одинаковое строение. Вещества состоят из молекул.

Молекула — мельчайшая частица вещества, обладающая всеми его химическими свойствами, молекула состоит из атомов (для благородных газов понятия атомы и молекулы равнозначны).

Атом - химически неделимая частица, из атомов состоят молекулы. Атом - электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра, вокруг которого по своим строго определенным законам распределены отрицательно заряженные электроны. Суммарный заряд электронов равен заряду ядра.

Ядро атома состоит из протонов (р) и нейтронов (n), общее название которых – нуклоны, протон несет положительный заряд, нейтрон не имеет заряда. Масса протонов и нейтронов практически равна.

Электрон (e⁻) несет отрицательный заряд, равный заряду протона. Масса электрона составляет примерно 0,05% от массы одного нуклона. Таким образом, практически вся масса атома сосредоточена в его ядре.

Число протонов в атоме равно заряду ядра и называется порядковым (атомным) номером – Z. Так как атом электронейтрален, то число электронов равно числу протонов (порядковому номеру).

Массовое число — это сумма протонов и нейтронов в ядре. Соответственно, число нейтронов равно разности между массовым числом и порядковым номером

$$N = A - Z \quad (1.1)$$

Химические свойства атомов определяются их электронным строением (числом электронов), которое равно порядковому номеру (заряду ядра). Следовательно, все атомы

с одинаковым зарядом ядра в химическом отношении ведут себя практически одинаково, и рассматриваются как атомы одного и того же химического элемента.

Химический элемент — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра. Атомы, имеющие одинаковый заряд, могут различаться массовым числом, что связано с различным числом нейтронов в их ядрах.

Изотопы — атомы, имеющие одинаковый заряд, но различное массовое число. Изотопы водорода, имеющие индивидуальное название и символы, приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Изотопы атома водорода

Обозначение	1_1H	2_1D	3_1T
Название	Протий	Дейтерий	Тритий
Состав ядра	1n	1p+1n	1p+2n

1.1 Атомная единица массы (а.е.м.). Число Авогадро. Моль

Массы атомов и молекул очень малы (10^{-24} - 10^{-22} г). Для практического отображения этих масс целесообразно ввести свою единицу измерения, которая приводила бы к удобной и привычной шкале. Так как масса атома сосредоточена в его ядре, состоящем из практически равных по массе протонов и нейтронов, то логично за единицу массы атомов принять массу одного нуклона.

Условились за единицу массы атомов принять массу $1/12$ изотопа углерода ${}^{12}C$, имеющего симметричное строение ядра (6 протонов и 6 нейтронов). Эту единицу назвали атомной единицей массы (а.е.м.). Она приблизительно равна массе 1 нуклона. В этой шкале массы атомов близки к целочисленным значениям: He $\approx$ 4; Al $\approx$ 27; Rd $\approx$ 226.

Найдем массу 1 а.е.м. в граммах:

$$m(1 \text{ а.е.м.}) = \frac{1}{12} m(C) = \frac{1,993 \cdot 10^{-23} \text{ г}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} \quad (1.2)$$

Рассчитаем число а.е.м., содержащееся в 1г

$$\frac{1 \text{ г}}{m(\text{а.е.м.})} = \frac{1 \text{ г}}{1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}} = 6,022 \cdot 10^{23} \quad (1.3)$$

Полученное число называется **числом Авогадро** (N_A), оно показывает, сколько а.е.м. содержится в одном грамме.

Атомная масса — масса атома, выраженная в атомных единицах массы.

Молекулярная масса — масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы, находится как сумма масс всех атомов, образующих данную молекулу.

$$m (1 \text{ молекулы } H_2SO_4) = 1 \cdot 2 + 32 \cdot 1 + 16 \cdot 4 = 98 \text{ а.е.м}$$

Для перехода от атомных единиц массы к практически используемой в химии единице — 1 г - ввели порционный подсчет вещества, причем каждая порция содержит число Авогадро структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов). В этом случае масса такой порции, называемой 1 моль, выраженная в граммах, будет численно равна атомной или молекулярной массе, выраженных в атомных единицах массы.

$$M (1 \text{ моль } H_2SO_4) = 98 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \times 6,022 \cdot 10^{23} = 98 \text{ г.}$$

1 моль – количество вещества, содержащее N_A структурных единиц (атомов, молекул и пр.)

Молярная масса (M) – масса 1 моль вещества, выраженная в граммах. ν

Количество вещества (ν) [моль]: масса вещества (m) [г] и молекулярная масса (M) [г/моль] связаны соотношением:

$$\nu = \frac{m}{M} \quad (1.4)$$

1.2 Основные законы химии

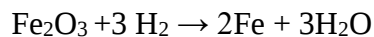
Закон постоянства состава вещества - химически чистое вещество независимо от способа своего получения всегда имеет постоянный качественный и количественный состав.

Вещества, имеющие постоянный состав называются **дальтонидами**. В качестве исключения известны вещества с переменным составом- **бертоллиды** (оксиды, карбиды, нитриды и так далее). Например, $TiO_{0,66} - TiO_{1,33}$.

Закон сохранения массы - масса веществ, вступивших в реакцию, всегда равна массе продуктов реакции. Из этого следует, что в ходе химической реакции атомы не образуются и не исчезают, они переходят из одних веществ в другие. На этом основан подбор коэффициентов в уравнениях химических реакций: число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения должно быть равно.

Закон эквивалентов- в химических реакциях вещества реагируют и образуются в количествах равных эквивалентов (сколько эквивалентов вещества израсходовалось, ровно столько же эквивалентов другого вещества образовалось или израсходовалось).

Химический эквивалент (эkv) — количество вещества, которое в ходе реакции присоединяет, замещает или высвобождает 1 моль атомов или ионов водорода.



$$1 \text{ экв } FeO_3 = 1/6 \cdot \text{ моль}$$

Эквивалентная масса (Э) — масса одного эквивалента вещества, выраженная в граммах.

Чтобы рассчитать число эквивалентов, необходимо массу вещества разделить на его эквивалентную массу (Э).

$$n = \frac{m}{\text{Э}} \quad (1.5)$$

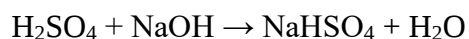
Определим эквивалентную массу различных классов соединений.

1. Оксиды. Молярную массу делят на число атомов элемента, умноженное на их степень окисления.

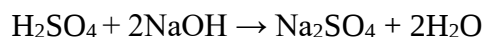
$$\text{Э}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{M}{2 \cdot 3} = \frac{160}{6} = 27 \text{ г/экв}; f=1/6$$

Коэффициент, на который надо умножить молярную массу при расчете эквивалентной массы, называется фактор эквивалентности (f).

2. Кислоты. Молярную массу делят на число атомов водорода, замещаемых в молекуле кислоты в ходе реакции.

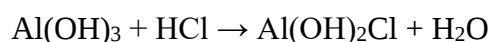


$$\text{Э} = \frac{M}{1} = \frac{98}{1} = 98 \text{ г/экв}; f=1$$

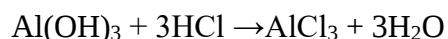


$$\text{Э} = \frac{M}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/экв}; f=1$$

3. Основания. Молярную массу делят на число гидроксильных групп, замещаемых в ходе реакции в молекуле оснований.



$$\text{Э} = \frac{M}{1} = 78 \text{ г/экв}; f=1$$

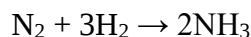


$$\text{Э} = \frac{78}{3} = 26 \text{ г/экв}; f=1/3$$

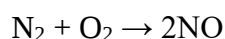
4. Соли. Молярную массу делят на произведение числа атомов металлов, умноженный на их степень окисления.

$$\text{Э}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{M}{2 \cdot 3} = \frac{342}{6} = 57 \text{ г/экв}; f=1/6$$

5. Простые вещества. Молярную массу делят на произведение числа атомов в молекуле простого вещества, умноженную на их степень окисления в продукте реакции.



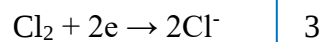
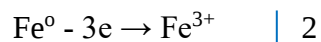
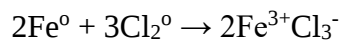
$$\text{Э}(\text{N}_2) = \frac{M}{2 \cdot 3} = \frac{28}{6} = 4,7 \text{ г/экв}; f=1/6$$



$$\text{Э}(\text{N}_2) = \frac{M}{2 \cdot 2} = \frac{28}{4} = 7 \frac{\text{г}}{\text{экв}}; f=1/4$$

В окислительно-восстановительных реакциях под эквивалентом вещества понимают такое его количество, которое отдает или присоединяет 1 моль электронов.

При расчете эквивалентной массы восстановителя и окислителя их молярную массу делят на число отданных или принятых электронов.



$$Э(\text{Fe}) = \frac{M}{3} = \frac{56}{3} = 19 \text{ г/экв}; f=1/3$$

$$Э(\text{Cl}_2) = \frac{M}{3} = \frac{71}{2} = 35,5 \text{ г/экв}; f=1/2$$

Газовые законы

Закон Дальтона – общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений всех компонентов газовой смеси.

$$P = \sum p_i = p_1 + p_2 + \dots p_n, \quad (1.6)$$

где p_i – парциальное давление i -того компонента газовой смеси.

Закон Авогадро – равные объемы различных газов при одинаковых условиях содержат одинаковое число молекул.

Следствия из закона Авогадро:

1) 1 моль любого газа при нормальных условиях ($p = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ мм.рт.ст}$; $t = 0^\circ \text{ C}$, 273K) занимает объем 22,4 литра.

2) Объем, который занимает 1 моль газа, называется молярным объемом (V_m).

Зная объем газа (смеси газов) и молярный объем при данных условиях, легко рассчитать количество газа (в газовой смеси).

$$\nu = \frac{V}{V_m} \quad (1.7)$$

Уравнение Менделеева-Клапейрона - связывает количество газа с условиями при которых газ находится.

$$pV = \frac{m}{M}RT = \nu RT, \quad (1.8)$$

где p – давление, Па

V – объем, м^3

m – масса, кг

M – молярная масс, кг/моль

T – температура, К

ν_a – количество газа, моль

R – газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К

Относительная плотность одного газа по другому - отношение молярной массы газа к молярной массе газа, выбранного в качестве стандарта, показывает, во сколько раз данный газ тяжелее другого газа.

$$D_{\text{ср}} = \frac{M_i}{M_{\text{ст}}} \quad (1.9)$$

где M_i , $M_{\text{ст}}$ – соответственно молярные массы исследуемого газа и газа, выбранного в качестве стандарта.

1.3 Способы выражения состава вещества

1. **Массовая доля (ω)** — отношение массы i -того (m_i) вещества к массе всей смеси (m_{Σ}).

$$\omega = \frac{m_i}{m_{\Sigma}} \quad (1.10)$$

2. **Молярная(мольная) доля ($\acute{x}$)** — отношение количества данного вещества (ν_i) к суммарному количеству всех веществ в смеси (ν_{Σ}).

$$\acute{x} = \frac{\nu_i}{\nu_{\Sigma}} \quad (1.11)$$

Большинство всех химических элементов в природе представлено в виде смеси различных изотопов. Зная изотопный состав химического элемента, выраженный в молярных долях, рассчитывают средневзвешенное значение атомной массы этого элемента, которое и приводится в периодической таблице Д.И. Менделеева. Именно в молярных долях дана распространенность изотопов в природе. Среднее значение атомной масса химического элемента, приведенные в периодической таблице Д.И. Менделеева, рассчитывается по формуле:

$$A(\acute{x}) = \sum A_i \cdot \acute{x}_i = A_1 \cdot \acute{x}_1 + A_2 \cdot \acute{x}_2 \dots + A_n \cdot \acute{x}_n \quad (1.12)$$

Пример: рассчитать атомную массу хлора по его изотопному составу, если известны молярная доля ^{35}Cl - 77,5%, а ^{37}Cl - 22,5%.

Решение:

$$A(\text{Cl}) = 35 \cdot 0,775 + 37 \cdot 0,225 = 35,45 \text{ а.е.м.}$$

3. **Объемная доля (ϕ)** — отношение объема i -того вещества (V_i) к объему всей смеси (V_{Σ}).

$$\phi_i = \frac{V_i}{V_{\Sigma}} \quad (1.13)$$

Для газов молярная и объемная доли численно равны.

$$\phi_i = \frac{V_i}{V_{\Sigma}} = \frac{V_i/V_m}{V_{\Sigma}/V_m} = \frac{\nu_i}{\nu_{\Sigma}} = \acute{x}_i \quad (1.14)$$

Состав газовых смесей, как правило, дается в объемных долях.

Зная состав газовой смеси, легко рассчитать ее среднюю молярную массу.

$$M_{\text{газ.смеси}} = \sum M_i \cdot \phi_i = M_1 \cdot \phi_1 + M_2 \cdot \phi_2 + \dots + M_n \cdot \phi_n \quad (1.15)$$

Пример : рассчитать молярную массу воздуха по его известному составу, если известно что $\phi(\text{N}_2)=78\%$, $\phi(\text{O}_2)=21\%$, $\phi(\text{Ar})=1\%$.

Решение: $M_r(\text{воздуха}) = 28 \cdot 0,78 + 32 \cdot 0,21 + 40 \cdot 0,01 = 29 \text{ г/моль}$

Вопросы и задачи для самостоятельного контроля [1,2]:

1. Определите массу (г) кислорода, объем которого (н. у.) составляет 44,8 л.
2. Определите количество моль хлора, объем которого при н. у. составляет 11,2 л.
3. Масса образца карбоната кальция равна 10 г. Определите количество моль этой соли. .
4. Относительная плотность газообразного оксида азота по водороду равна 15. Определите молярную массу оксида (г/моль).
5. Относительная плотность газа по кислороду равна 2. Вычислить его плотность по водороду.
6. Объем аммиака при температуре $T = 100^\circ\text{C}$ и давлении $p = 200 \text{ кПа}$ составляет 62 л. Вычислите массу аммиака (г).
7. Какую массу (г) имеют $1,55 \cdot 10^{23}$ молекул H_2O ?
8. Какое количество вещества (моль) составляют $6,02 \cdot 10^{25}$ молекул?
9. Рассчитайте массу атома золота (г).
10. В каком из кристаллогидратов массовая доля воды, приходящаяся на 1 моль безводной соли, больше? а) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; в) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
11. Молярная масса каких из приведенных ниже веществ одинакова: CaCO_3 , CuS , H_3PO_4 , AuCl_3 ; NaBr , H_2SO_4 ?
12. Масса газа объемом 10 л (н. у.) равна 0,89 г. Какова относительная молекулярная масса этого газа?
13. Какое количество вещества (моль) хлора содержится в газообразном хлоре объемом 3 л при температуре $T = 27^\circ\text{C}$ и давлении $p = 300 \text{ кПа}$?
14. Какова температура (К) в сосуде объемом 7 л, содержащем метан CH_4 массой 24 г под давлением $p = 50,5 \text{ кПа}$?
15. Какие из ниже перечисленных газов легче воздуха: азот, кислород, фтор, аммиак?
16. Какой объем занимают при н. у. 100 моль любого газа?
17. Чему равна относительная молекулярная масса газа, если 2,8 л этого газа при н. у. имеют массу 4 г?
18. Сколько молекул содержит 1 л любого газа при н. у.?
19. В каком объеме (л) аргона содержится столько же атомов, сколько в 11,2 л водорода?
20. Эквивалентные массы каких веществ равны их относительным молекулярным массам: HCl ; CaCl_2 ; NaHCO_3 ; HClO_4 ?

21. Каков фактор эквивалентности ортофосфорной кислоты в реакции: $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{KOH} = \text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$?
22. Определите фактор эквивалентности перманганата калия и сероводорода в окислительно-восстановительной реакции: $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
23. Металл массой 6 г при взаимодействии с кислотой вытеснил водород массой 0,5 г. Определите эквивалентную массу металла.
24. Для сгорания металла массой 4 г требуется кислород объемом 2,24 л (н. у.). Вычислите эквивалентную массу металла.
25. На нейтрализацию кислоты массой 2,45 г израсходовали раствор, содержащий 5,6 г гидроксида калия. Определите эквивалентную массу кислоты.

2 Электронное строение атома

В атоме, с точки зрения квантовой механики, электрон рассматривается одновременно и как частица (обладает массой, энергией, зарядом) и как волна (явление дифракции), то есть, электрон проявляет корпускулярно- волновой дуализм.

Орбиталь — область околоядерного пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона (более 90 процентов). В этой области как бы «размазан» заряд электрона.

Главной характеристикой электрона в атоме является его энергия. Электроны с приблизительно одинаковой энергией располагаются приблизительно на одном расстоянии от ядра, образуя так называемый **энергетический уровень** или **электронный слой**.

В пределах одного энергетического уровня электроны незначительно, но могут различаться по энергии, располагаясь на различных энергетических подуровнях.

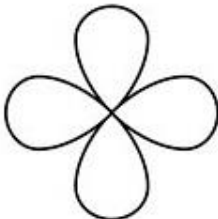
Состояние электрона в атоме описывается так называемым волновым уравнением Шрёдингера, решением которого является волновая функция – Ψ (пси), квадрат которой ($\Psi^2 dV$) и есть вероятность нахождения электрона в элементарном объеме- dV .

Волновая функция (Ψ) может быть отображено набором из трех целых чисел (n, l, m_l), называемых **квантовыми числами**.

Главное квантовое число(n) принимает целочисленные значения от 1 до бесконечности. Определяет основной запас энергии электрона, показывает на каком энергетическом уровне, считая от ядра находится электрон.

Орбитальное (побочное) квантовое число (l) зависит от n, принимает значения от 0 до (n -1) включительно, показывает на каком подуровне находится электрон, определяет форму атомной орбитали. Числовым значениям l поставлены в соответствие буквенные обозначения (табл. 2.1)

Таблица 2.1 Форма и число атомных орбиталей

Численное значение	0	1	2	3
Буквенное обозначение	s	p	d	f
Форма орбитали				Сложная
Число орбиталей на подуровне	1	3	5	7
Максимальное число электронов на подуровне	2	6	10	14

Электронное строение атомов всех известных на сегодняшний день химических элементов полностью описывается приведенными четырьмя типами орбиталей: s-, p-, d- и f-. Электрон, находящийся на s-подуровне, называется s-электроном, на p-подуровне —p-электронами и так далее

Магнитное квантовое число (m_l) зависит от l, принимая целочисленные значения от -l,..., 0,..., +l. Отражает взаимную ориентацию орбиталей на подуровне относительно друг друга. Число значений m_l равно числу орбиталей на подуровне (табл. 2.1).

Для полного описания электрона в атоме потребовалось ввести четвертое квантовое число - m_s - **спиновое**, которое принимает только два значения $\pm \frac{1}{2}$. В упрощенной форме можно сказать, что m_s отражает возможность вращения электрона, вокруг своей оси как по часовой, так и против часовой стрелки. Набор из четырех квантовых чисел является полной характеристикой электрона в атоме.

2.1 Распределение электронов по подуровням и уровням

Распределение электронов в атоме основывается на квантовых числах и следующих правилах: принцип минимальной энергии, принцип Паули, правило Хунда и правило Клечковского.

1. Принцип минимальной энергии- электроны в атоме распределяются по подуровням в порядке возрастания энергии атомных орбиталей.

2. Принцип запрета Паули- в атоме не может быть двух электронов с четырьмя одинаковыми квантовыми числами. Следовательно, на одной атомной орбитали не может быть более двух электронов.

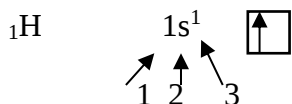
3. Правило Хунда- в пределах одного подуровня электроны располагаются по орбиталям таким образом, чтобы их суммарный спин был максимален. Следовательно, в пределах одного подуровня электроны сначала располагаются по одному, и только затем в орбиталях появляется по второму электрону.



4. Правило Клечковского -электроны по атомным орбиталям располагаются в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n+l$); в том случае, когда для различных подуровней эта сумма одинакова, то электрон заполняет подуровень с меньшим значением n .

2.2 Электронные формулы первых четырех периодов

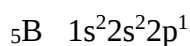
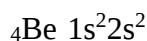
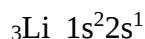
Распределение электронов в атоме по подуровням отображается в виде электронных формул - (буквенно-цифровая), либо в распределении по квантовым ячейкам, каждая из которых изображает орбиталь. В ячейках электроны представляют в виде стрелочек, если в одной орбитали 2 электрона, то стрелочки - разнонаправлены.



1 – номер энергетического уровня

2 – подуровень

3 – количество электронов на внешнем энергетическом уровне



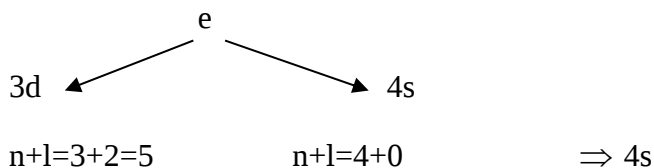
$_{10}\text{Ne } 1s^2 2s^2 2p^6$ - второй энергетический уровень завершен

$_{11}\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Для упрощения электронных формул завершенные энергетические уровни представляют в виде символа предшествующего благородного газа.

$_{11}\text{Na} [\text{Ne}] 3s^1$, $_{12}\text{Mg} [\text{Ne}] 3s^2$, $_{13}\text{Al} [\text{Ne}] 3s^2 3p^1$, ..., $_{18}\text{Ar} [\text{Ne}] 3s^2 3p^6$

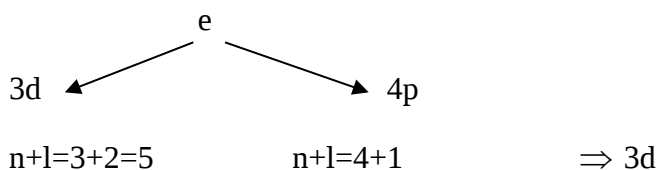
После аргона следующие электроны могут заполнять как 3d-, так и 4s- подуровень, порядок заполнения определяем по правилу Клечковского.



$_{19}\text{K} [\text{Ar}] 4s^1$

$_{20}\text{Ca} [\text{Ar}] 4s^2$

После кальция, начиная со скандия, в соответствии с правилом Клечковского начинает заполняться 3d-подуровень, который завершается у цинка; затем идет заполнение 4p-подуровня, завершающегося у криптона.



$_{21}\text{Sc} [\text{Ar}] 4s^2 3d^1$ $_{30}\text{Zn} [\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$

$_{31}\text{Ga} [\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^1$ $_{36}\text{Kr} [\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^6$

Наиболее устойчивой является конфигурация благородных газов ($ns^2 np^6$), по достижении которой энергетический уровень считается завершенным.

Для элементов, у которых на d-подуровне должно быть 4 или 9 электронов, имеет место так называемый «провал» электрона: один из электронов с вышележащего s-подуровня, переходит на нижележащий d-подуровень. Это связано с тем, что наполовину или полностью заполненный d-подуровень энергетически более выгоден (подгруппа хрома и меди). У вольфрама провал электрона отсутствует, это связано с тем, что между 6s- и 5 d- подуровнями располагается полностью заполненный 4f- подуровень.



2.3 Периодический закон и периодическая таблица Д.И. Менделеева

Периодический закон — свойства элементов, а также свойства и формы их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядер элементов (от атомных масс в формулировке Менделеева). Отображением эмпирического закона является периодическая таблица Д.И. Менделеева.

В периодической таблице все элементы сгруппированы в горизонтальные ряды – периоды и вертикальные столбцы – группы. Различают две формы периодической таблицы — длинную и короткую. В длиннопериодной форме каждый период представлен в один ряд, а каждая подгруппа — выделена в отдельный столбец. Недостаток — отсутствие компактности и наглядности, трудно выделить отдельные элемент. Более широко используется короткая форма из-за своей наглядности. Недостаток — элементы главных и побочных подгрупп объединены в одну группу, длинные периоды представленные в два ряда, при этом отдельно вынесены f-элементы.

В периодической таблице Д.И. Менделеева различают первые три коротких периода, содержащих соответственно 2-8-8 элементов; и четыре длинных: IV и V по 18 элементов, в VI — 32 элемента, VII – не завершён. Каждый период начинается щелочным металлом и завершается благородным газом, то есть в периодах свойства элементов с ростом порядкового номера изменяется от типичного металла до типичного неметалла. В группах выделяется А- и В- подгруппы (главные и побочные). В А-подгруппах располагаются s- и p-элементы, в В- подгруппах – d- и f-элементы.

Рассмотрим строение внешнего (валентного) энергетического уровня элементов одной подгруппы.

Li	$2s^1$	...	Ti	$3d^2 4s^2$	...	N	$2s^2 2p^3$	...	Ne	$2s^2 2p^6$
Na	$3s^1$	...	Zn	$4d^2 5s^2$	...	P	$3s^2 3p^3$	...	Ar	$3s^2 3p^6$
K	$4s^1$	...	Hf	$5d^2 6s^2$	...	Ar	$4s^2 4p^3$	...	Kr	$4s^2 4p^6$
	ns^1	...		$(n-1)d^2 ns^2$			$ns^2 np^3$	...	Kr	$ns^2 np^6$

Как видно, у элементов одной подгруппы одинаковое электронное строение внешнего энергетического уровня (для элементов А-подгрупп это соблюдается строго, для В-подгрупп возможны отклонения).

Вывод: периодическое повторение строения внешнего энергетического уровня обуславливает периодическое повторение химических свойств элементов.

Номер периода, в котором стоит элемент, показывает число энергетических уровней в его атоме; для элементов главных подгрупп показывает число электронов на внешнем энергетическом уровне.

2.4 Периодические свойства элементов

Энергия (потенциал) ионизации (I) — энергия, которую необходимо затратить для отрыва электрона от атома, при этом образуется положительно заряженный ион. В периодах с ростом порядкового номера возрастает притяжение внешнего электрона к ядру, и потенциал ионизации увеличивается. В группах с ростом порядкового номера потенциал ионизации уменьшается из-за увеличения радиуса атомов.

Сродство к электрону (E) — энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому, при этом образуется отрицательно заряженный ион. Максимальным сродством к электрону обладают галогены, кислород и сера. Наименьшим числом электронов обладают элементы с электронной конфигурацией внешнего уровня ns^2 и благородных газов (кальций, магний, неон и так далее).

Электроотрицательность (ЭО) – способность атомов притягивать к себе электроны. Количественно электроотрицательность характеризуется полусуммой энергии ионизации и сродства к электрону.

$$\text{ЭО} = \frac{1}{2}(I + E) \quad (2.1)$$

Более часто используют понятие относительной электроотрицательности. Электроотрицательность элементов сравнивают с электроотрицательностью лития, чье значение принято за единицу. В этой школе максимальную электроотрицательность имеет фтор (4,0), кислород (3,5), азот (3,0). Наименьшей электроотрицательностью обладают щелочные и щелочноземельные металлы (среднее значение – 0,8-1,0).

В периодах с ростом порядкового номера электроотрицательность возрастает, в группах убывает.

Радиус атома — половина межъядерного расстояния между соседними атомами для веществ в кристаллическом состоянии.

В периоде с ростом порядкового номера радиус уменьшается, а в группах — увеличивается.

Вопросы и задачи для самостоятельного контроля [1,2]:

1. Электронная формула атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Определите элемент и все возможные валентности.
2. Для элемента с формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ определите атомный номер.
3. Для атома с электронной формулой внешних электронов укажите $4s^2 3d^{10} 4p^2$ определить число неспаренных электронов в основном состоянии атома.
4. Электронная формула атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Укажите высшую валентность элемента.

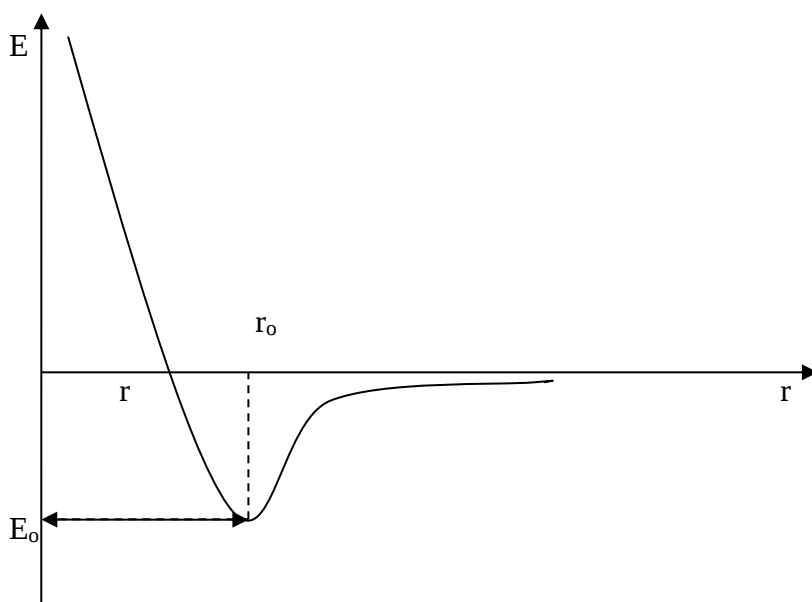
5. Электронная формула атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Укажите число неспаренных электронов в основном состоянии.
6. Укажите электронную формулу атома фтора. а) $1s^2 2s^2 2p^6$; в) $1s^2 2s^2 2p^2$; б) $1s^2 2s^2 2p^5$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.
7. Электронная формула атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$. Укажите высшую валентность элемента.
8. Для ряда частиц укажите те, для которых электронные формулы одинаковы. а) Cl^- , F^- , Br^- ; в) Li^+ , Na^+ , K^+ ; б) Mg^{2+} , F^- , Na^- ; г) N , O , F .
9. Укажите, какие из частиц имеют 23 электрона. а) F^- ; в) Na ; б) Al ; г) Na^+ .
10. Укажите полную электронную формулу атома ${}_{23}V$ в основном состоянии, располагая орбитали (энергетические подуровни) в соответствии с увеличением энергии. Определите набор четырех квантовых чисел для последнего электрона данного элемента.
11. Укажите полную электронную формулу атома ${}_{30}Zn$ в основном состоянии, располагая орбитали (энергетические подуровни) в соответствии с увеличением расстояния от ядра. Определите набор четырех квантовых чисел для последнего электрона данного элемента.
12. Укажите полную электронную формулу атома ${}_{35}Br$ в основном состоянии, располагая орбитали (энергетические подуровни) в соответствии с увеличением расстояния от ядра. Определите все возможные валентности и степени окисления данного элемента.
13. Укажите полную электронную формулу атома ${}_{34}Se$ в основном состоянии, располагая орбитали (энергетические подуровни) в соответствии с увеличением энергии. Определите все возможные валентности и степени окисления данного элемента.
14. Укажите полную электронную формулу атома ${}_{15}P$ в возбужденном состоянии, и иона P^{3+} .
15. Укажите полную электронную формулу атома в основном состоянии, располагая орбитали (энергетические подуровни) в соответствии с увеличением расстояния от ядра, если последнему электрону данного элемента соответствуют следующие квантовые числа: $n = 3$; $l = 2$; $m_l = 1$; $m_s = -\frac{1}{2}$. Какой это элемент?
16. Укажите полную электронную формулу атома ${}_{16}S$ во всех возможных возбужденных состояниях.
17. Окислителем или восстановителем могут быть атом ${}_{9}F$ и ион F^- .
18. Укажите все возможные элементы, отрицательные ионы которых встречаются в химических соединениях и имеют следующую электронную конфигурацию: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

19. Расположите следующие орбитали (энергетические подуровни) в порядке возрастания энергии: 3p, 3s, 3d, 4s, 4p. Использование какого правила позволяет подтвердить данную последовательность?

20. Расположите следующие орбитали (энергетические подуровни) в порядке возрастания энергии: 4p, 4s, 4d, 5s, 5p. Использование какого правила позволяет подтвердить данную последовательность?

3 Химическая связь

Химическая связь — различные взаимодействия, обуславливающие устойчивое существование 2-х и многоатомных молекул, ионов и радикалов. Основным признаком образования химической связи является понижение энергии системы в сравнении с энергией изолированных частиц, из которых образуется данная структура.



E_0 — $\min E$, отвечающая за образование химической связи;

r — расстояние между ядрами, взаимодействующих атомов в молекуле.

В основе образования химических связей лежит взаимодействие положительно заряженных ядер одного атома, а также электронов друг с другом.

Виды химической связи:

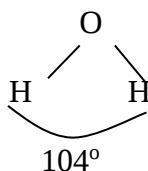
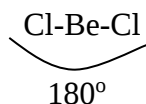
- Ковалентная
- Ионная
- Водородная
- Металлическая

Характеристики связей:

Энергия связи — это энергия, необходимая для разрыва связи. (кДж/моль)

Длина связи — расстояние между ядрами взаимодействующих атомов в молекуле, чем меньше длина связи, тем она прочнее, тем больше ее энергия.

Для ковалентной связи важной характеристикой так же являются **насыщаемость** — максимальное число связей, которое может образовывать атом; **направленность** — взаимное расположение связей в молекуле характеризуется валентным углом.



Кратность — число электронных пар, ответственных за образование химической связи. Чем выше кратность, тем меньше ее длина.



Полярность связей — перераспределение электронной плотности в молекуле в сторону атомов с большей электроотрицательностью.

При образовании ковалентных и ионных связей, конфигурация внешних энергетических уровней стремится к конфигурации благородных газов — ns^2np^6 , то есть на внешнем энергетическом уровне 8e.

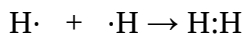
Ковалентную связь обозначают в виде пары точек, либо в соответствии к каждой паре ставят черточки.



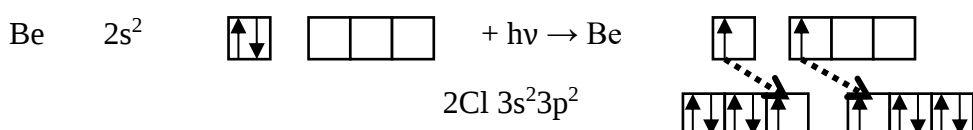
3.1 Ковалентная связь

Ковалентная связь — химическая связь, образованная обобщенными электронными парами. При образовании ковалентной связи выделяют 2 механизма: обменный и донорно-акцепторный.

По **обменному механизму**, каждый из взаимодействующих атомов предоставляет свои неспаренные электроны для образования обобщенной электронной пары.



Рассмотрим образование молекулы BeCl_2 .



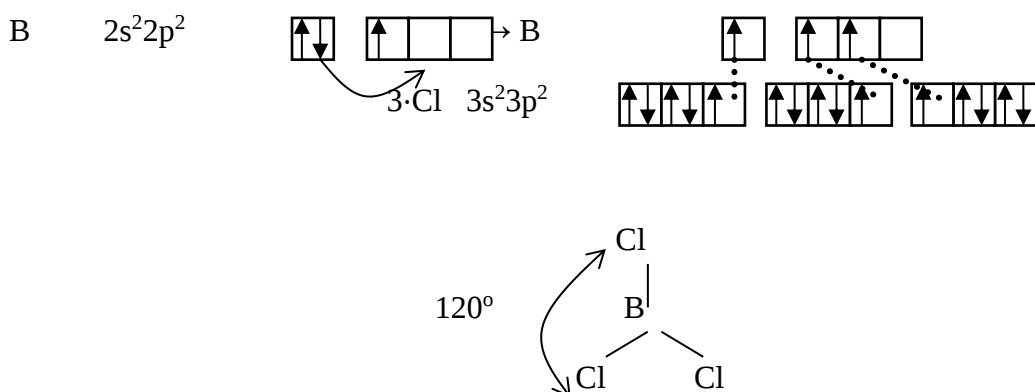
При образовании молекулы у атома бериллия принимает участие 1s и 1p электроны, однако обе в связи абсолютно равноценны (одинаковые длина, энергия), что объясняется гибридизацией атомных орбиталей Be при образовании молекулы BeCl_2 .

Гибридизация — процесс смешения и выравнивания по форме и энергии атомных орбиталей.



Взаимное отталкивание sp -гибридизованных орбиталей приводит к строению молекулы с валентным углом в 180 градусов.

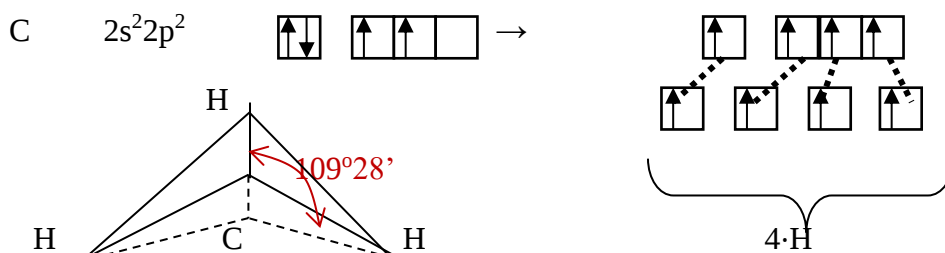
Рассмотрим строение молекулы BCl_3 .



При образовании молекулы BCl_3 орбитали атома бора претерпевают sp^2 гибридизацию.

Взаимное отталкивание sp^2 -гибридных орбиталей приводит к плоскому строению молекулы BCl_3 валентным углом в 120 градусов.

Рассмотрим строение молекулы метана CH_4 .



В молекуле метана валентные орбитали углерода находятся состоянии sp^3 – гибридизации.

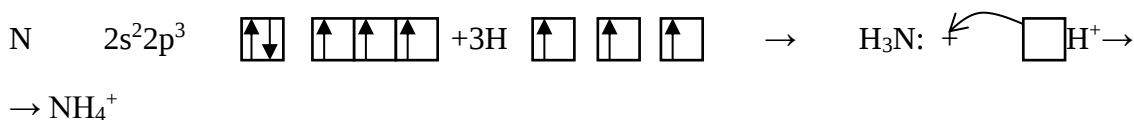
Взаимное отталкивание sp^3 - гибридных орбиталей приводит к тетраэдрическому пространственному строению метана.

Таким образом, тип гибридизации определяет пространственное строение молекул: sp – линейное, sp^2 – плоскостное, sp^3 – тетраэдрическое.

Донорно-акцепторный механизм

В этом случае один из взаимодействующих атомов предоставляет свои неподеленные электронные пары (донор), которые размещаются в свободных орбиталях другого атома (акцептор).

Рассмотрим образование иона аммония NH_4^+ .



В ионе NH_4^+ три связи образуются по обменному механизму и одна — по донорно-акцепторному, однако все четыре связи равноценны, что объясняется гибридизацией валентных орбиталей азота, sp^3 -гибридизация, пространственное строение иона-тетраэдр.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи играет важную роль при образовании комплексных соединений, в том числе и биоконплексов.

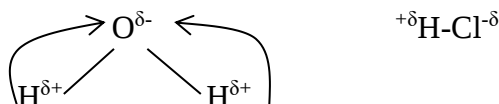
Полярность ковалентной связи

Если молекула образована атомами одного химического элемента, то обобщенные электронные пары находятся строго по середине между ядрами взаимодействующих атомов — **ковалентная неполярная связь**.

Если молекула образована разными химическими элементами, то обобщенные электронные пары, ответственные за образование химической связи смещены к атому с большей электроотрицательностью; на этом атоме появляется частичный отрицательный

заряд ($-\delta$), на другом — частичный положительный заряд ($+\delta$) — **ковалентная полярная связь**.

Процесс смещения электронных пар к более электроотрицательным атому называется поляризацией, а поляризованная молекула называется диполем, изображается в виде эллипса с разноименно заряженными полюсами.



σ -связь — валентные орбитали перекрываются вдоль линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов, образуется s- и p- электронами.

π -связь — валентные орбитали перекрываются над и под линией, соединяющей центры атомов; образуется p и d- электронами. Характерна для кратных связей. Намного слабее сигма-связи.

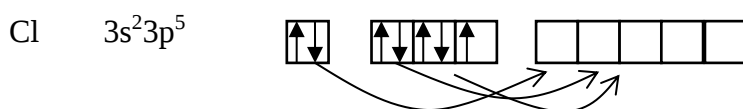
Валентность

Валентность — число связей, которыми данный атом связан в молекуле с соседними атомами.

Рассмотрим какие валентности могут проявлять атомы фтора и хлора.



У фтора на внешнем уровне отсутствуют свободные орбитали, поэтому переход электронов невозможен. В атоме фтора имеется единственный неспаренный электрон, участвующий в образовании химической связи — валентность фтора во всех соединениях равна 1.



В атоме хлора в отличие от фтора имеется свободный d-подуровень, на который в возбужденном состоянии возможен переход электронов с нижележащих s- и p- подуровней, при этом возможное число неспаренных электронов в атоме хлора 1; 3; 5; 7 и соответствующие валентности может проявлять хлор в своих соединениях.

H-O-Cl - хлорноватистая (I)

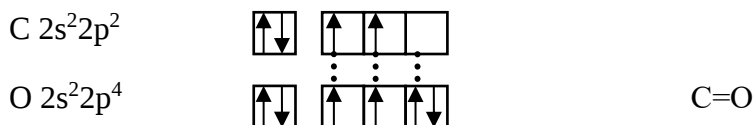
H-O-Cl=O - хлористая (III)

H-O-Cl(O)₂ - хлорноватая (V)

H-O-Cl(O)₃ - хлорная (VII)

Максимальная валентность не может превышать числа орбиталей на внешнем уровне, поэтому у азота в соединениях максимальная валентность равна 4 (NH_4^+ , HNO_3 и ее соли)

Определение валентности углерода и кислорода в угарном газе.

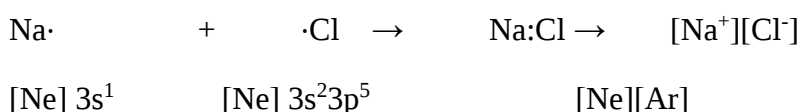


В молекуле CO две связи образованы по обменному механизму, одна — по донорно-акцепторному, то есть валентности и углерода, и кислорода равны трем.

Вывод: максимальная валентность определяется числом неспаренных электронов (в том числе, в возбужденном состоянии) + число связей, образованных по донорно-акцепторному механизму.

3.2 Ионная связь

Характерна для связей между атомами типичных металлов с типичными неметаллами. Может рассматриваться как частный случай ковалентной полярной связи, при которой обобщенные электронные пары, ответственные за образование химической связи практически полностью смещены к атому неметалла с высокой электроотрицательностью. При таком распределении электрических зарядов атом металла превращается в положительный ион, а атом неметалла – отрицательный ион, при этом электронные конфигурации образовавшихся ионов стремятся к конфигурации благородных газов. Химическая связь, образованная за счет электростатического напряжения разноименно заряженных ионов, называется **ионной**.



Так как энергия ионизации, всегда больше энергии сродства к электрону, то никогда не происходит полного смещения электронов, иными словами, в каждой ионной связи есть определенная доля ковалентности (в само ионном соединении CsF смещение электронов от цезия ко фтору осуществляется лишь на $\approx 80\%$).

Образовавшиеся ионы создают электростатическое поле, имеющее сферическую симметрию. Поэтому для ионной связи не характерны ни насыщенность, ни направленность — заряженный ион взаимодействует сразу со всеми окружающими его противоионами. Это приводит к тому, что для веществ с ионной связью в кристаллическом состоянии неприменимо понятие молекулы — вещество существует как

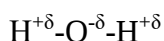
единый кристалл. Но молекулы ионных соединений (например, NaCl) существуют в газовой фазе.

3.3 Водородная связь

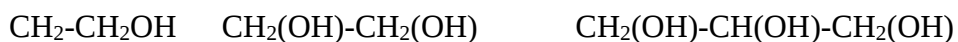
Водородная связь - химическая связь между положительно поляризованным атомом водорода, и атомом с высокой электроотрицательностью (F, O, N).

Образование водородной связи обусловлено следующими двумя факторами:

1. При смещении электрона у атома водорода к атому с высокой электроотрицательностью возникают разноименные заряды, что вызывает электростатическое притяжение взаимодействующих этих атомов;
2. При смещении электрона у атома водорода в значительной степени высвобождается орбиталь, в которой частично размещается одна из неподеленных электронных пар атома с высокой электроотрицательностью, то есть возникает прообраз ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму.



Для веществ с водородными связями характерны высокие температуры плавления и кипения, теплота плавления и парообразования, высокая вязкость. Энергия водородной связи в 15-10 раз меньше энергии ковалентной связи.



увеличение вязкости, температуры кипения 

Вопросы и задачи для самостоятельного контроля [1,2]:

1. Укажите, в каких из приведенных ниже молекул кратность связи равна двум: 1) O₂; 2) N₂; 3) Cl₂; 4) C₂H₂; 5) H₂.
2. Укажите, в каких из приведенных ниже молекул кратность связи равна трем: 1) O₂; 2) N₂; 3) Cl₂; 4) H₂.
3. Укажите молекулу, которая наиболее полярная: 1) HCl; 2) HBr; 3) HI; 4) HF.
4. Укажите молекулы, в которых химические связи ковалентные полярные: 1) H₂O; 2) H₂SO₄; 3) Cl₂; 4) H₂.
5. Укажите молекулы, в которых имеется связь, образованная по донорно-акцепторному механизму: 1) O₂; 2) N₂; 3) Cl₂; 4) NH₄⁺.
6. Укажите соединения, в которых имеются sp³-гибридные орбитали: 1) H₂S; 2) NH₃; 3) HCl; 4) CO.
7. Укажите соединения, молекулы которых имеют линейное строение: 1) CO₂; 2) H₂O; 3) NH₃; 4) CCl₄.

8. Укажите соединения, в которых форма молекул тригональная пирамида: 1) CO_2 ; 2) NO_2 ; 3) NH_3 ; 4) BF_3 .
9. Укажите соединения, в которых орбитали центрального атома находятся в sp^3 -гибридизации: 1) CH_4 ; 2) BF_3 ; 3) CO ; 4) CO_2 .
10. Укажите вещества с ковалентной неполярной связью: 1) SO_2 ; 2) O_2 ; 3) P_2O_5 ; 4) Cl_2 .
11. Укажите вещества с ионной связью: 1) KCl ; 2) CO_2 ; 3) NO_2 ; 4) P_2O_5 ; 5) NaI .
12. Укажите вещества, в которых ковалентная связь образована только по обменному механизму: 1) H_3PO_4 ; 2) NH_4Cl ; 3) $[\text{BF}_4]^-$; 4) H_2SO_3 .
13. Какие оксиды будут иметь более полярную связь: оксиды металлов I группы главной подгруппы или оксиды металлов II группы главной подгруппы? В выбранной подгруппе укажите элемент, оксид которого имеет наиболее полярную связь.
14. Укажите соединения, между молекулами которых возможна водородная связь: 1) NH_3 ; 2) HF ; 3) H_2O ; 4) O_2 .
15. В комплексном соединении $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_3\text{Cl}_3]$ определите заряд комплексообразователя.
16. В комплексном соединении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ определите заряд комплексообразователя.
18. В комплексном соединении определите число ковалентных связей, образованных по донорно-акцепторному механизму $\text{Na}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$.
19. Укажите соединения с ковалентной связью: 1) NH_3 ; 2) NaF ; 3) H_2O ; 4) MgO .
20. Укажите тип гибридизации В в соединении BCl_3 .

4 Химическая термодинамика

Химические реакции, как правило, протекают при постоянном давлении (изобарные процессы).

Энергетический эффект химической реакции- выделение или поглощение, теплоты в ходе реакции, связан с изменением внутренней энергии или энтальпии химической системы.

Под внутренней энергией понимают энергию взаимодействия между структурообразующими частицами вещества, а также энергию взаимодействия внутри самих атомов и молекул.

Предположим, химическая система, поглощая теплоту Q переходит из состояния (1) в состояние (2). Если процесс протекает при постоянном объеме, то вся теплота идет на изменение внутренней энергии.

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (4.1)$$

Если процесс протекает при постоянном давлении, то поглощённая теплота идет на изменение внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил – **I закон термодинамики.**

$$Q = \Delta U - A \quad (4.2)$$

4.1 Энтальпия

Рассмотрим, какую работу совершает газ, образующийся при протекании реакции:



Считаем, что поршень движется без трения под постоянным давлением.

$$A = F \times \Delta l = p \times S \times \Delta l = p \Delta V \quad (4.3)$$

Подставим выражение (4.3) для работы в уравнение (4.2) и выделим сумму $(U+PV)$ состояний химической 1 и 2.

$$Q = (U_2 - U_1) + (PV_2 - PV_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (4.4)$$

Сумма $(U+PV)$ обозначается буквой H и называется **энтальпией**.

$$H = U + PV \quad (4.5)$$

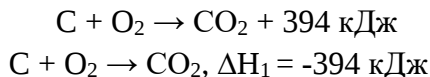
Энтальпия- энергия расширенной системы; термодинамическая функция состояния химической системы, то есть зависит только от начального и конечного состояния системы, но не зависит от пути перехода.

Для экзотермических реакций $Q > 0$, теплота выделяется, соответственно внутренняя энергия и энтальпия уменьшаются ($\Delta H < 0$). Для эндотермических реакций $Q < 0$, теплота поглощается, соответственно внутренняя энергия и энтальпия возрастают ($\Delta H > 0$).

Таким образом, тепловой эффект реакции Q и изменение энтальпии в ходе реакции ΔH численно равны, но противоположны по знаку:

$$Q = - \Delta H \quad (4.6)$$

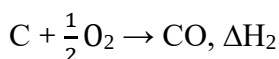
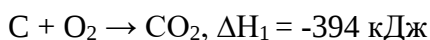
Термохимическое уравнения - уравнение химической реакции, в котором указан тепловой эффект (либо в виде энергетического эффекта Q , либо в виде изменения энтальпии ΔH).

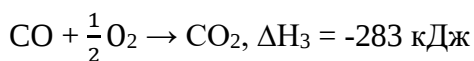


4.2 Закон Гесса

Закон Гесса -тепловой эффект химической реакции (при $p, V = \text{const}$) зависит только от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от числа и вида промежуточных стадий.

Зависимость теплового эффекта суммарного процесса с тепловыми эффектами промежуточных стадий отображается энтальпийной диаграммой. Рассмотрим окисление графита до CO_2 . Данный процесс можно представить, как окисление графита до CO с последующим окислением CO до CO_2 (ΔH – тепловой эффект).





$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Экспериментально можно определить тепловой эффект сгорания графита и СО – ΔH_1 и ΔH_3 , но невозможно определить тепловой эффект реакции окисления графита до СО, но его легко рассчитать, используя закон Гесса.

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -394 - (-283) = -111 \text{ кДж}$$

Энтальпия образования вещества – тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ. Если тепловой эффект образования вещества определяется при стандартных условиях ($t=298 \text{ К}$ и $p=1 \text{ атм}$), то говорят о стандартной энтальпии образования – ΔH° . Табличные справочные данные, определены для более 4000 веществ. Энтальпия образования простых веществ принимается за ноль.

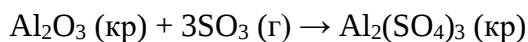
Зная энтальпии образования, на основании закона Гесса можно определить тепловой эффект химической реакции по следующей формуле:

$$\Delta H_p^\circ = \sum \nu_j \Delta H_j^\circ \text{ прод.} - \sum \nu_i \Delta H_i^\circ \text{ исх.} \quad (4.7)$$

где ν_j и ν_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты;

ΔH_j° и ΔH_i° – стандартные энтальпии образования продуктов и исходных веществ.

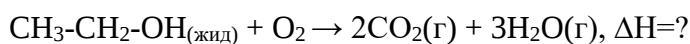
Определим тепловой эффект реакции:



$$\Delta H_p^\circ = \Delta H^\circ(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - (\Delta H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3\Delta H^\circ(\text{SO}_3)) = -3442,2 - (-1876 + 3 \cdot (-396,1)) = -577 \text{ кДж.}$$

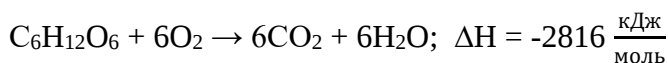
Теплота сгорания топлива – тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав вещества до образования высших оксидов. Если тепловой эффект относят к единице сгоревшего топлива (1 моль, 1 кг), то говорят об удельной теплоте сгорания.

Рассчитаем удельную теплоту сгорания этилового спирта:



$$\begin{aligned} \Delta H_p^\circ &= (2\Delta H^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O})) - \Delta H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2 \cdot (-306,3) + 3 \cdot (-241,8) - (-277,7) = \\ &= -1234,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \end{aligned}$$

Калорийность пищи - при окислении продуктов питания в организме человека выделяется энергия.



Средний расход энергии в сутки у человека: в состоянии покоя: 6-7 тысяч кДж; при работе со средней интенсивностью: женщины 7-9 тысяч кДж; у мужчин 9-13 тысяч кДж.

Энергетическую ценность пищи принято выражать в ккал: 1 ккал = 4,19 кДж.
1 ккал – количество теплоты необходимое для нагревания 1кг воды на 1 градус.
Калорийность продуктов (ккал/г): масло сливочное 7-7,5; жир 9; белки 4; орехи 5,5; сыр 4-5; сахар 4; мясо 2,6; хлеб белый 2,4; яйцо 1,45; яблоки 0,5-0,6; апельсины 0,35; пиво 0,35.

4.3 Энтропия

Энтропия (S) – термодинамическая функция, характеризующая меру неупорядоченности в системе.

Все химические процессы можно разделить на два типа: протекающие самопроизвольно и не протекающие самопроизвольно;

Критерием самопроизвольной реакции являются **энтальпийный фактор** – как правило самопроизвольно протекающие реакции, идущие с выделением теплоты; **энтропийный фактор** – в самопроизвольных процессах неупорядоченность процессов возрастает.

Энтропия может быть охарактеризована числом микросостояний химической системы: число мгновенных координат и скоростей молекул, образующих химическую систему. Так как это число очень велико, то берется логарифм от числа микросостояний.

$$S = R \ln W \quad \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \quad (4.8)$$

где R – газовая постоянная, $R = 8,31 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$;

W – число микросостояний.

В отличие от внутренней энергии и энтальпии, которые не могут быть измерены абсолютно (определяется лишь их изменение), энтропия может быть измерена непосредственно, что вытекает из постулата Планка.

Постулат Планка - энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю.

Максимальной энтропией обладают газы, при усложнении молекул (при увеличении числа атомов) энтропия также возрастает. На рис. 4.2 отображена зависимость энтропии от температуры.

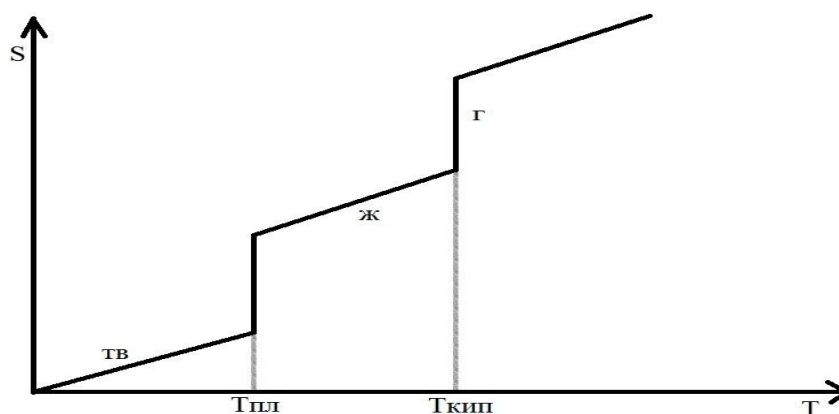


Рисунок 4.2 – Зависимость энтропии от температуры

Энтропия, вычисленная при стандартных условиях, называется стандартной энтропией (S^0) (табличные данные). Так как энтропия термодинамическая функция, то ее изменения зависят только от начального и конечного состояния системы и вычисляются по формуле аналогичной изменению энтальпии.

$$\Delta S_p^0 = \sum \nu_j S_j^0(\text{прод.}) - \sum \nu_i S_i^0(\text{исх.}) \quad (4.9)$$

Энтропия простых веществ не равна нулю.

Второй закон термодинамики: в изолированных системах самопроизвольно идут только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии ($\Delta S > 0$). Таким образом, в химических реакциях возможны две противоположные тенденции:

1. Образование более прочных упорядоченных систем, сопровождающееся понижением энергии ($\Delta H < 0$).
2. Стремление к беспорядку, количественно характеризующееся возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$).

Характер протекания процессов и будет определяться соотношением этих двух факторов – энтальпийного и энтропийного. Которые объединены в термодинамической функции, называемой **свободной энергией Гиббса (ΔG)**, изменение которой в ходе реакции определяется через изменение энтропии и энтальпии.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (4.10)$$

где ΔH – изменение энергии Гиббса (Дж);

ΔS – изменение энтропии (Дж/К);

T – температура протекания реакции (К).

Исходя из рассчитанного значения ΔG можно судить о возможности самопроизвольного протекания химической реакции при данной температуре:

1. Реакция протекает самопроизвольно, если $\Delta G < 0$;
2. Реакция не может протекать самопроизвольно, если $\Delta G > 0$;

3. Химическая система находится в состоянии равновесия, если $\Delta G = 0$

Энергия Гиббса образования вещества - изменение энергии Гиббса при образовании одного моль вещества из простых веществ. Энергия Гиббса, рассчитанная для стандартных условий, называется стандартной энергией Гиббса образования вещества (для простых веществ = 0). Энергия Гиббса может быть приведена в качестве табличных данных, а может быть рассчитана по уравнению (4.10).

Так как энергия Гиббса термодинамическая функция, то ее изменения в ходе химической реакции может быть рассчитана по формулам аналогичным для расчёта изменения энтальпии и энтропии в ходе реакции.

$$\Delta G_p^0 = \sum \nu_j G_j^0(\text{прод.}) - \sum \nu_i G_i^0(\text{исх.}) \quad (4.11)$$

При достижении химического равновесия химической системы стандартное изменение энергии Гиббса связано с константой равновесия соотношением:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_p \quad (4.12)$$

Рассчитав стандартное изменение энергии Гиббса по уравнению (4.8), можно получить значения для константы равновесия.

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} : \quad (4.13)$$

Также может быть решена обратная задача. По экспериментальным данным определяют константу равновесия и по уравнению (4.13) рассчитывают стандартное изменение энергии Гиббса.

Вопросы и задачи для самостоятельного контроля [1,2]:

1. Стандартным состоянием вещества является: а) растворенное вещество с концентрацией 1 моль/л при 0°C и 1 атм.; б) чистое вещество при 0°C и 1 атм.; в) растворенное вещество с концентрацией 1 моль/кг при 25°C и 1 атм; г) чистое вещество при 25 °C и 1 атм.
2. Разность сумм энтальпий образования продуктов реакции и сумм энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении химической реакции при $p = \text{const}$, называется: а) внутренней энергией системы; б) энтальпией разложения вещества; в) тепловым эффектом химической реакции; г) изменением энтальпии химической реакции.
3. Система называется гомогенной, если: а) все вещества находятся в одинаковом агрегатном состоянии; б) все вещества находятся в различных агрегатных состояниях; в) она состоит из частиц различных веществ, различного агрегатного состояния, равномерно распределенных относительно друг друга; г) она однородна во всех своих точках по химическому составу и свойствам и не содержит границы раздела.

4. Энтальпия характеризует: а) внутреннюю энергию вещества; б) теплосодержание вещества; в) стремление вещества вступить в химическую реакцию; г) теплоту образования вещества, взятую с противоположным знаком.
5. Энтальпия образования вещества характеризует: а) теплоту образования 1 г сложного вещества из простых веществ; б) теплоту образования 1 моль сложного вещества из простых веществ; в) теплоту сгорания 1 г вещества; г) тепловой эффект образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, взятый с противоположным знаком.
6. Для химических реакций, протекающих при стандартных условиях, верно следующее: а) эндотермические реакции не могут протекать самопроизвольно; б) эндотермические реакции могут протекать при повышенных температурах, если изменение энтропии при этом будет положительным; в) эндотермические реакции могут протекать при повышенных температурах, если изменение энтальпии при этом будет положительным; г) эндотермические реакции могут протекать при любых температурах, если изменение энергии Гиббса при этом будет отрицательным.
7. Не производя вычислений, укажите, для каких из перечисленных ниже процессов изменение энтропии положительно: а) $\text{C (графит)} + \text{CO}_2 (\text{г}) = 2\text{CO} (\text{г})$; б) $4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) = 2\text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г})$; в) $\text{MgO}(\text{к}) + \text{H}_2 (\text{г}) = \text{Mg}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$; г) $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к}) = \text{N}_2\text{O} (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г})$.
8. Для каких процессов изменение энергии Гиббса будет отрицательно при 260 К и нормальном атмосферном давлении: а) таяния льда; в) плавления железа; б) кристаллизации воды; г) кипения воды.
9. Если для данной реакции $\Delta G < 0$, то ее протекание: а) наблюдается при любых условиях; б) не наблюдается при любых условиях; в) возможно, но практически из-за малой скорости может не наблюдаться; г) возможно при наличии необходимого реагента.
10. Термодинамическая функция, которая характеризует меру упорядоченности системы или меру беспорядка, называется: а) энтропией; б) энтальпией; в) свободной энергией; г) энергией Гиббса.
11. Чему равна теплота образования $\text{N}_2\text{O}(\text{г})$ в термохимической реакции:
 $\text{C(графит)} + 2\text{N}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{N}_2(\text{г})$; $\Delta H^\circ(\text{реакция}) = -557,5 \text{ кДж}$;
если $\Delta H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль}$.
12. Чему равен тепловой эффект реакции $2\text{Mg}(\text{кр}) + \text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{MgO}(\text{кр}) + \text{C(графит)}$,
если $\Delta H(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^\circ(\text{MgO}) = -601,8 \text{ кДж/моль}$.
13. При сгорании 1 моль графита (С) выделяется 393,5 кДж теплоты. Определить теплоту сгорания графита.

14. Определить энергию Гиббса (ΔG°) реакции при 298 К $\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$; $\Delta H^\circ = -802,2$ кДж; $S^\circ(\text{CO}_2) = 213,66$ Дж/моль К; $S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 188,72$ Дж/моль К; $S^\circ(\text{CH}_4) = 186,27$ Дж/моль К; $S^\circ(\text{O}_2) = 205,04$ Дж/моль К.
15. Чему равна энтальпия образования жидкой воды, если при взаимодействии 1 моль водорода и 0,5 моль кислорода выделилось 285,83 кДж тепла?
16. Реакция восстановления оксида железа (III) водородом протекает по уравнению $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{кр}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$; $\Delta H^\circ = +96,61$ кДж; $S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр})) = 87,45$ кДж/моль К; $S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 188,72$ кДж/моль К; $S^\circ(\text{H}_2) = 130,52$ кДж/моль К; $S^\circ(\text{Fe}) = 27,15$ кДж/моль К. При какой температуре начнется эта реакция?
17. При какой температуре наступит равновесие системы:
 $4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$; $\Delta H^\circ = -114,42$ кДж; $S^\circ(\text{Cl}_2) = 222,98$ кДж/моль К; $S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 188,72$ кДж/моль К; $S^\circ(\text{HCl}) = 186,79$ кДж/моль К; $S^\circ(\text{O}_2) = 205,04$ кДж/моль К?
18. Чему равна энтальпия образования хлороводорода, если при взаимодействии 1 моль водорода и 1 моль хлора выделилось 184 кДж тепла?
19. Определить температуру, при которой наступит равновесие в системе $\text{PCl}_5(\text{г}) = \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$, если $\Delta H^\circ = 92,59$ кДж; $S^\circ(\text{Cl}_2) = 222,98$ Дж/моль К; $S^\circ(\text{PCl}_5) = 364,47$ Дж/моль К; $S^\circ(\text{PCl}_3) = 311,71$ Дж/моль К.
20. Определить энергию Гиббса (ΔG°) реакции при 298 К $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{HCl}(\text{г})$; $\Delta H^\circ = -184,62$ кДж; $S^\circ(\text{HCl}(\text{г})) = 186,79$ Дж/моль К; $S^\circ(\text{H}_2(\text{г})) = 130,52$ Дж/моль К; $S^\circ(\text{Cl}_2(\text{г})) = 222,98$ Дж/моль К.

5 Химическая кинетика

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорости химических реакций. Скорость химической реакции (v) – отношение изменения концентрации вещества к промежутку времени, в течение которого данное изменение произошло.

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} = \pm \frac{\Delta \nu}{V \Delta t} \quad [\text{моль/л} \cdot \text{с}] \quad (5.1)$$

Различают **гомогенные** реакции (химические процессы в одной фазе) и **гетерогенные** процессы (протекают на границе раздела фаз – жидкость-твердое, газ-твердое, газ-жидкость).



$$\Delta C = C_2 - C_1$$

$$\Delta t = t_1 - t_2$$

Химическая реакция всегда идет строго в одном направлении, поэтому значение скорости должно быть больше 0. В связи с этим, если за скоростью следят по исходным веществам, концентрация которых убывает и $\Delta C < 0$, то в уравнении (5.1) ставят знак «-»; если следят по продукту реакции, для которых $\Delta C > 0$, то уравнение (5.11) знак «+».

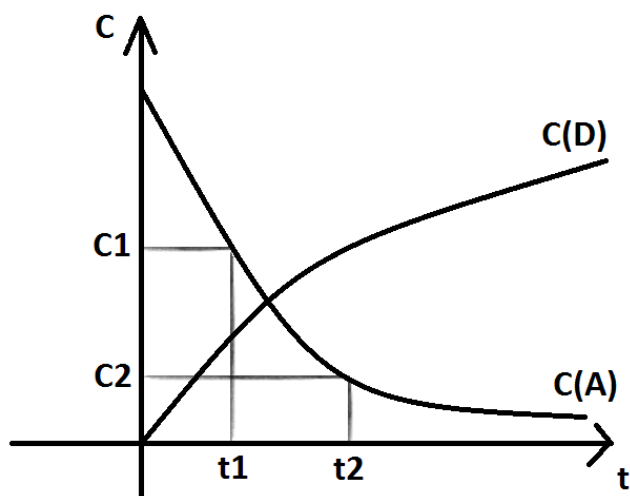


Рисунок 5.1- Зависимость скорости химической реакции от концентрации

Уравнение (5.1) дает среднее значение скорости химической реакции за промежуток времени Δt , мгновенное значение скорости рассчитывается по дифференциальному уравнению (5.3)

$$v = \pm \frac{dC}{dt} \quad (5.3)$$

Так как скорость реакции растет с увеличением частоты столкновения реагирующих молекул, то скорость реакции (5.2) будет пропорциональна концентрации реагирующих веществ.

$$v = kC_A^{nA} \cdot C_B^{nB} \quad (5.4)$$

где k - константа скорости реакции, k не зависит от концентрации реагирующих веществ, а зависит только от природы вещества и температуры. Численно равна скорости реакции при концентрации реагирующих веществ 1 моль/л;

n_A и n_B – соответственно порядок реакции по реагентам А и В, n_A и n_B в общем случае не равны стехиометрическим коэффициентам. Определяются экспериментально. Уравнение (5.4) называется кинетическим уравнением химической реакции.

Если реакция протекает в одну стадию (реакция завершается при единичном столкновении реагирующих молекул), то уравнение (5.4) принимает вид

$$v = kC_A^a \cdot C_B^b \quad (5.5)$$

где a, b – стехиометрические коэффициенты при реагирующих веществах А, В соответственно.

Если реакция протекает в газовой фазе, то уравнение (5.5) может быть записано через парциальные давления реагирующих веществ

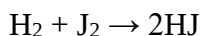
$$v = k p_A^a \cdot p_B^b \quad (5.6)$$

Порядок одностадийной реакции равен сумме стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ (5.7).

$$n = a + b \quad (5.7)$$

Уравнение (5.5) и (5.6) носят названия **закона действующих масс** (только для одностадийных процессов).

Рассмотрим синтез йодоводорода:

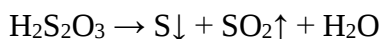


$$n = 1 + 1 = 2$$

v

$$= k \cdot C(H_2) \cdot C(J_2)$$

Реакции первого порядка



Кинетическое уравнение реакции I порядка имеет вид:

$$v = kC \quad (5.8)$$

Приравняем правые части уравнений (5.3) и (5.8) (за скоростью следим по исходному реагенту):

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (5.9)$$

В уравнении (5.9) разделяем переменные и интегрируем при начальных условиях, при $t = 0$, $C = C_0$ и получаем (5.10)

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (5.10)$$

Уравнение (5.10) в логарифмических

координатах $\ln \frac{C_0}{C} = kt, \quad (5.11)$

представляет собой прямую, tg угла наклона которой является константой скорости химической реакции.

Для характеристики скорости реакции часто используют понятие **периода полупревращения** $T_{1/2}$ – время, по истечении которого остается ровно половина от исходного вещества.

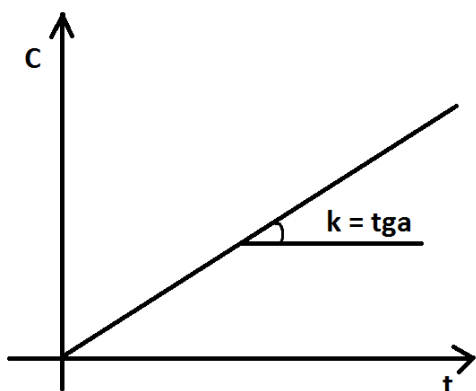


Рисунок 5.2 – Кинетика реакции I порядка в координатах $\ln C_0/C = f(t)$

Найдем связь $T_{1/2}$ и k . Из уравнения (5.11) имеем

$$T_{1/2} = \frac{C_0}{k} \ln 2 = \frac{\ln 2}{k} \quad (5.12)$$

Из уравнения (5.12) следует, что для реакции первого порядка $T_{1/2}$ не зависит от исходной концентрации вещества.

Реакции второго порядка

Кинетическое уравнение реакции второго порядка

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (5.13)$$

В частном случае, когда реагируют одинаковые молекулы уравнение (5.13) принимает вид

$$v = kC^2 \quad (5.14)$$

Приравниваем правые части уравнения (5.3) и (5.14)

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad (5.15)$$

Решение уравнения (5.15) может быть представлено в виде:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt \quad (5.16)$$

Уравнение (5.16) в координатах $\frac{1}{C} = f(t)$

представляет собой прямую tga угла наклона, который есть константа скорости реакции.

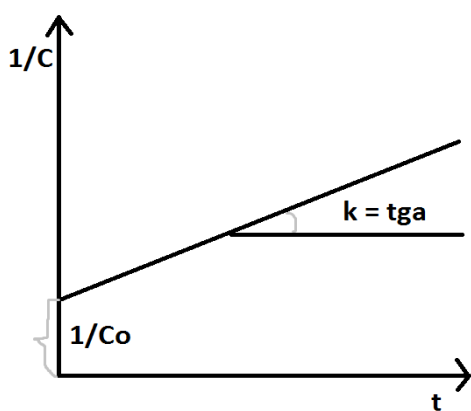


Рисунок 5.3 – Кинетика уравнения II порядка в координатах $1/C = f(t)$

Из уравнения (5.16) для $C = \frac{C_0}{2}$ найдем период полупревращения

$$T_{1/2} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{0,5C_0} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (5.17)$$

$$T_{1/2} = \frac{1}{kC_0} \quad (5.18)$$

Как следует из уравнения (5.18), период полупревращения для реакции второго порядка в отличие от реакции первого порядка зависит от исходной концентрации реагирующего вещества.

Зависимость скорости реакции от температуры

Правило Вант-Гоффа – при повышении температуры реакции на каждые 10 градусов скорость реакции возрастает в 2-4 раза.

$$\frac{v_1}{v_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \cdot \frac{\Delta T}{10} \quad (5.19)$$

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

Более точная зависимость константы скорости реакции k от температуры выражается уравнением Аррениуса.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5.20)$$

где R – газовая постоянная 8.31 Дж/моль*К;

T – температура по абсолютной шкале (К);

A – предэкспоненциальный множитель, отражает вероятность благоприятного столкновения молекул (от 10^{-9} до 10^{-2});

E_a – энергия активации (кДж/моль).

Энергия активации

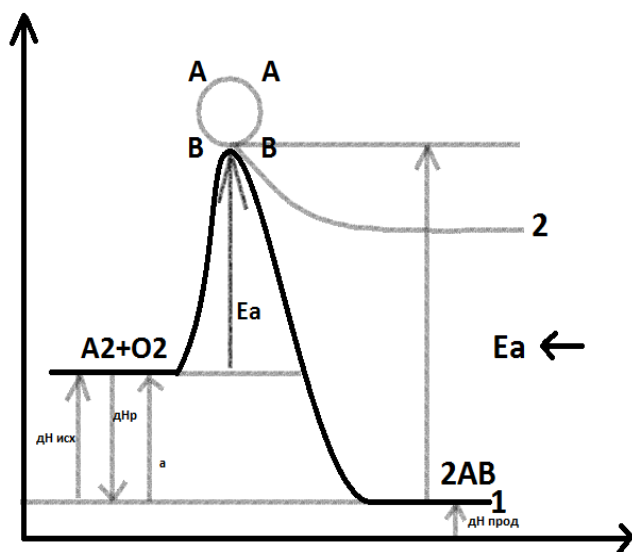
Минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы взаимодействие между ними стало возможным, называется *энергией активации*.

Если рассмотреть протекание реакции за очень малые промежутки времени, то обнаружится, что реакция идет через образование промежуточного состояния системы, называемого **переходным (активированным) комплексом**, распад которого сопровождается выделением энергии и приводит к образованию продуктов реакции.



В активированном комплексе старые связи ослаблены, но не разорваны; новые связи еще не образовались, но наметились.

Рассмотрим изменение энергии химической системы, при протекании реакции в виде **энергетической диаграммы**. При распаде активированного комплекса выделяется энергия, равная **энергии активации обратной реакции**; если при этом энергии



выделяется больше, чем было затрачено на активацию химической реакции, то химический процесс в целом протекает с выделением теплоты ($Q > 0$) – **экзотермическая реакция** (кривая 1). Если энергии выделяется меньше, чем энергия прямой реакции, то процесс протекает с поглощением теплоты ($Q < 0$) – **эндотермическая реакция** (кривая 2).

Рисунок 5.4 – Энергетическая диаграмма химической реакции

Количество теплоты, выделившейся или поглощенной в ходе реакции (тепловой эффект химической реакции), равно разности между энергиями активации обратной и прямой реакции.

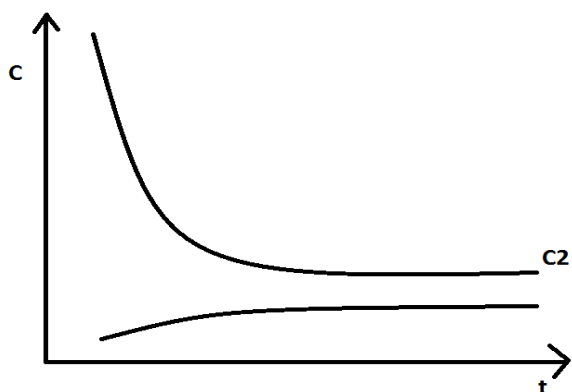
$$Q = E_{a\leftarrow} + E_{a\rightarrow} \quad (5.21)$$

Обратимые реакции

Химические реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях.



С течением времени концентрация исходных веществ уменьшается и, соответственно, уменьшается скорость прямой реакции.



$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} C_a C_b \quad (5.23)$$

Концентрация продуктов реакции и, соответственно, скорость обратной реакции с течением времени возрастает.

Рисунок 5.5- Изменение концентрации веществ в обратимой реакции

$$v_1 \leftarrow = k_{\leftarrow} C_{AB} \quad (5.24)$$

Наступает момент, когда скорость прямой и обратной реакции становятся равны: сколько молекул образуется в единицу времени, ровно столько же их и распадается. Такое состояние химической системы называется **динамическим химическим равновесием**.

Концентрации участников обратимой реакции, которые реализуются к моменту достижения равновесия называется **равновесными концентрациями**.

Критерием достижения химического равновесия является неизменность концентраций всех участников реакции в течении всего времени наблюдения при неизменных внешних условиях.

Очевидно, что при достижении химического равновесия скорости прямой и обратной реакций становятся равны.

$$k_{\rightarrow} C_A C_B = k_{\leftarrow} C_A C_B \quad (5.25)$$

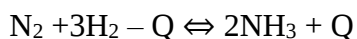
Из выражения (5.25) выделим отношение постоянных величин – констант скорости прямой и обратной реакций.

$$K_p = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{C(AB)}{C(A) \cdot C(B)} \quad (5.26)$$

Отношение постоянных величин также является величиной постоянной, которую называли **константой равновесия** K_p , не зависит от концентрации участников обратимой реакции, зависит только от температуры.

Из выражения (5.26) следует, что K_p может быть найдено, как через отношение констант, так и через отношение равновесных концентраций продуктов реакции и исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

При изменении внешних условий происходит так называемый **сдвиг химического равновесия** - равновесие устанавливается при новых концентрациях. Направление сдвига в сторону прямой или обратной реакции определяется **принципом Ле-Шателье** – если на систему, находящуюся в равновесии оказывается внешнее воздействие (изменение T, P, C), то равновесие смещается в сторону той из двух противоположных реакций, которая ослабляет производимое воздействие.



$$K_p = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

Изменение температуры - при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при понижении – в сторону экзотермической. В нашем примере повышение температуры смещает равновесие в сторону обратной реакции; равновесная концентрация аммиака понижается, а молекулярного азота и водорода возрастает.

Изменение давления - при повышении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молей газов, при понижении – большего молей газов (давление влияет только на те химические процессы, в которых если хотя бы один участник является газом).

В нашем примере при повышении давления равновесие смещается в сторону реакции синтеза аммиака, слева 4 моля газа, справа 2. Если в левой и правой части уравнения одинаковое число молей газа, то давление не влияет на смещение равновесия. Например, $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$

Изменение концентрации - увеличение концентрации любого из участников обратимого химического процесса смещает равновесие в сторону реакции расхода этого вещества.

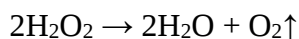
Введение катализатора не влияет на смещение реакции: оно устанавливается при тех же равновесных концентрациях, но за меньшее время.

Катализ

Вещества, резко изменяющие скорость реакции, но при этом в ней не расходуемые, называются **катализаторами**. Химические процессы в присутствии катализатора называются **каталитическими реакциями**.

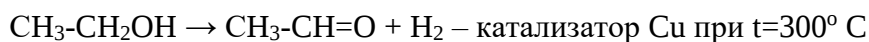
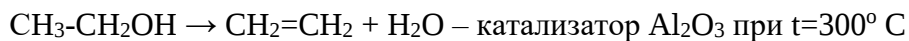
Катализаторы позволяют:

1. Изменить скорость реакции. При введении в H_2O_2 небольшого количества серной кислоты скорость разложения H_2O_2 практически равна 0. При введении нескольких крупинок MnO_2 , PbO_2 , наблюдается бурное разложение.



Катализаторы, уменьшающие скорость реакции, называются ингибиторами; увеличение скорости реакции – положительный катализ, уменьшение скорости – отрицательный.

2. Изменить направление процесса



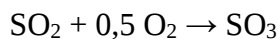
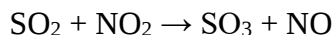
3. Удешевить химический процесс за счет снижения температуры реакции

Смесь H_2 и O_2 взрывается при $t=700^\circ C$, а в присутствии катализатора платинированного асбеста – при комнатной температуре.

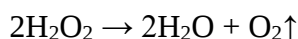
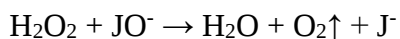
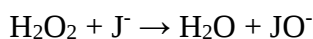
Различают гомогенный катализ – реагирующие вещества и катализатор, находятся в одной фазе; и гетерогенный – реакционная смесь и катализатор в разных фазах.

Гомогенный – газофазный катализ

$\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ - при обычных условиях не идет, но при введении NO завершается за короткое время.

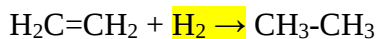


Гомогенный жидкофазный катализ



Гетерогенный катализ

Скорость гетерогенных реакций в первую очередь зависит от площади поверхности раздела фаз. При гетерогенном катализе необходимо геометрическое соответствие между параметрами кристаллической решетки и длинами связей исходных реагентов и продуктов реакций.



Все гетерогенные каталитические реакции включают в себя стадии адсорбции (поглощение вещества), десорбции (выделение вещества). За счет энергии адсорбционного взаимодействия химические связи в исходном реагенте ослабляются, а иногда и разрываются, и по месту разрыва протекает присоединение атакующего реагента.

Примеры гетерогенных реакций- гидрирование, дегидрирование (Ni, Pt, Pd), гидратация, дегидратация (Al_2O_3), синтез NH_3 (губчатое железо), синтез H_2SO_4 (V_2O_5)

В качестве типичных катализаторов используют платиновые металлы, а также их оксиды.

Вещества, увеличивающие активность катализаторов, называются **промоторами** (активность губчатого железа возрастает в присутствии щелочных металлов).

Вещества, уменьшающие активность катализаторов вплоть до полного уничтожения каталитической способности – **каталитические яды** (для платиновых металлов – соединения мышьяка и ртути).

Ферментативный катализ

Практически все биохимические реакции, протекающие в живых системах, идут под действием биологических катализаторов – ферментов.

Ферменты (энзимы) – белковые молекулы, которые катализируют химические реакции в живых системах.

В ферментах выделяют:

Активные центры – участки белковых молекул, которые захватывают субстраты (разлагаемое вещество), причем разложение носит строго направленный характер;

Аллостерические центры – участки ферментов, которые распознают молекулы субстрата и способствуют их размещению в активных центрах.

Специфические свойства ферментов

1. Молекулярная масса достигает 10^5 - 10^7 , реакции, протекающие в присутствии ферментов относятся к классу ультрамикроретерогенных (т.к. размеры ферментов сопоставимы с размерами коллоидных частиц);

2. Чрезвычайно высокая каталитическая активность – период полупревращения мочевины при 25°C равен 10^9 секунд, а в присутствии фермента уреазы 10^{-4} секунд, таким образом скорость разложения увеличивается в 10^{13} раз.

Один моль фермента алкогольдегидрогеназы за одну секунду при 0°C превращает 720 моль этилового спирта в уксусный альдегид; в то время как промышленный катализатор при температуре 200°C за это же время окисляет лишь 1 моль спирта.

3. Высокая специфичность - действие ферментов носит строго ориентированный характер. Так уреазы разрушают только мочевины, а алкогольдегидрогеназа – группу спиртов.

4. Ферменты эффективно работают только при строго определенных значениях температуры и pH. Оптимальной температурой для большинства ферментов является 36 - 38°C , а pH – $7,4$ - $7,8$. Ряд ферментов способен работать в кислой среде (пепсин: pH – $1,8$ - $1,9$), в щелочной среде (трипсин: pH – 8).

При постоянной концентрации фермента в живой системе скорость разложения субстрата зависит от концентрации субстрата.

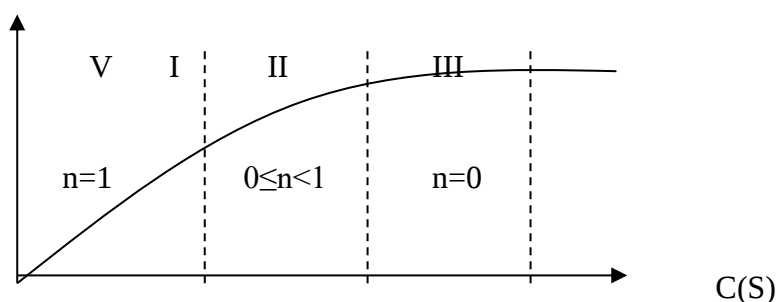


Рисунок 5.6 –Зависимость скорости ферментативного катализа от концентрации субстрата.

Зона I – концентрация субстрата много меньше числа активных центров в молекуле ферментов, порядок реакции равен 1.

Зона II – концентрация активных центров ферментов сопоставима с концентрацией субстрата, но активные центры заполнены не полностью. Порядок реакции равен от 0 до 1.

Зона III – все активные центры молекул ферментов заняты молекулами субстрата. Скорость реакции не зависит от концентрации субстрата, порядок реакции равен 0.

Все ферментативные реакции протекают через образование промежуточного состояния системы - ферментсубстратного комплекса, разложение которого приводит к образованию продуктов и высвобождению молекул ферментов.



где E, S, P – фермент, субстрат и продукт соответственно;

E-S – ферментсубстратный комплекс;

k_1 и k_2 – константы скорости соответствующих реакций.

Лимитирующей стадией (самой медленной) является разложение ферментсубстратного комплекса. Зависимость скорости разложения от концентрации субстрата дается уравнением Михаэлиса-Ментен.

$$V = V_{\text{макс}} \frac{C(S)}{K_M + C(S)} \quad (5.28)$$

где $C(S)$ – концентрация субстрата;

$V_{\text{макс}}$ – максимальная скорость разложения субстрата при данной концентрации фермента;

$$K_M – \text{константа Михаэлиса, которая равна } K_M = \frac{k_1 + k_2}{k_1} \quad (5.29)$$

Вопросы и задачи для самостоятельного контроля [1,2]:

1. Скорость химической реакции зависит: а) от природы реагирующих веществ; б) от концентраций реагирующих веществ; в) от концентраций продуктов химической реакции; г) от температуры.
2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ устанавливает: а) закон действующих масс для гомогенных реакций; б) правило Вант-Гоффа; в) закон разбавления Оствальда; г) уравнение Гиббса.
3. Изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени в единице объема или число элементарных актов взаимодействия в единицу времени в единице объема называется: а) порядком реакции; б) скоростью реакции; в) механизмом реакции; г) энергией реакции.

4. Константа скорости химической реакции изменится, если в системе: а) изменить температуру; б) ввести катализатор; в) ввести ингибитор; г) изменить концентрации реагирующих веществ.
5. Скорость каких химических реакций увеличивается с ростом температуры: а) любых; б) никаких; в) экзотермических; г) эндотермических.
6. Увеличение скорости химической реакции при повышении температуры объясняется: а) уменьшением числа столкновений между молекулами; б) увеличением потенциальной энергии молекул; в) увеличением числа активных молекул; г) уменьшением энергии активации.
7. Действие катализатора объясняется тем, что: а) в присутствии катализатора реакция идет другим путем – через энергетически более доступные стадии; б) катализатор снижает энергию активации; в) катализатор смещает химическое равновесие реакции в сторону образования продуктов; г) в присутствии катализатора увеличивается число столкновений молекул.
8. Если давление в реакционной системе понизить в 2 раза, как изменится скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$.
9. Математическим выражением закона действующих масс для реакции $\text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ является: а) $v = kC(\text{CO}_2)^4C(\text{H}_2)$; б) $v = kC(\text{CH}_4) \cdot C(\text{H}_2\text{O})^2$; в) $v = kC(\text{CO}_2) \cdot C(\text{H}_2)^4$; г) $v = kC(\text{CH}_4)^2C(\text{H}_2\text{O})$.
10. Скорость химической реакции является высокой, если: а) энергия активации высокая; б) энергия активации равна 0; в) энергия активации низкая; г) энергия активации средняя.
11. При увеличении температуры на 40°C скорость реакции возросла в 81 раз, температурный коэффициент скорости реакции равен: а) 2; в) 4; б) 3; г) 5.
12. На сколько градусов следует повысить температуру газообразной смеси для увеличения скорости реакции в 16 раз (температурный коэффициент равен 2).
13. Как изменится скорость прямой реакции $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) = 2\text{HI}(\text{г})$ при повышении давления в 5 раз.
14. Концентрации NO и O_2 , образующих NO_2 , были соответственно равны 0,03 и 0,05 моль/дм³. Чему равна скорость данной реакции.
15. Если давление системы увеличится в 2 раза, то как изменится скорость химической реакции $2\text{Al}(\text{кр}) + 3\text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{AlCl}_3(\text{кр})$.
16. Во сколько возрастет скорость прямой реакции $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{графит}) = 2\text{CO}(\text{г})$ при повышении давления в 4 раза.

17. Математическим выражением закона действующих масс для реакции $C(\text{графит}) + 2N_2O(g) = CO_2(g) + 2N_2(g)$ является: а) $v = k \cdot c(C)^2 \cdot c(N_2O)$; б) $v = k \cdot c(C) \cdot c(N_2O)^2$; в) $v = k \cdot c(N_2O)^2$; г) $v = k \cdot c(CO_2) \cdot c(N_2)^2$.
18. Если при повышении температуры на 30° скорость реакции увеличилась в 27 раз, то чему равен температурный коэффициент скорости реакции.
19. Если температурный коэффициент скорости реакции равен 2, а температура возросла на 20° , то во сколько раз возрастет скорость реакции?
20. Если концентрации $[CO_2] = 0,30$ моль/л; $[H_2] = 0,02$ моль/л; $k = 1$, то чему равна скорость обратной реакции $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$.

6 Растворы

6.1 Способы выражения концентрации растворов

Растворы — однородные (гомогенные) системы, состоящие из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия.

В растворах различают растворитель (в чем растворяют) и растворенное вещество (что растворяют).

Содержание растворенного вещества в растворах определяют общим понятием концентрации, которое выражается следующими способами:

Массовая доля (w) — отношение массы растворенного вещества к массе раствора.

$$w = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \quad (6.1)$$

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}} \quad (6.2)$$

Молярная концентрация (C_M) — отношение количества растворенного вещества (моль) к объему раствора.

$$C_M = \frac{v}{V} \quad \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right] \equiv [M] \quad (6.3)$$

Найдем связь между w и C_M .

$$w = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{\vartheta \cdot M}{V \cdot \rho} = \frac{C_M}{\rho} \quad (6.4)$$

где ρ — плотность раствора, г/л

Моляльная концентрация (m) — отношение количества растворенного вещества (моль) к массе растворителя (кг).

$$C_m = \frac{v}{m_{\text{р-ля}}} \quad \left[\frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right] \quad (6.5)$$

Нормальная концентрация (C_n)– отношение количества эквивалентов вещества к объему раствора.

$$C_n = \frac{n_{\text{экв}}}{V_{\text{р-ра}}} \left[\frac{\text{экв}}{\text{л}} \right] = [N] \quad (6.6)$$

Для одноосновных кислот и однокислотных оснований молярная и нормальная концентрация численно равны, так как равны молярные эквивалентные массы.

Связь молярной и нормальной концентрации.

$$C_m = fC_n \quad (6.7)$$

где f - фактор эквивалентности.

При кислотно-основном титровании закон эквивалентов для нормальной концентрации определяется соотношением:

$$C_k V_k = C_{\text{щ}} V_{\text{щ}} \quad (6.8)$$

где C_k , $C_{\text{щ}}$ – нормальные концентрации кислоты и щелочи соответственно.

Титр (Т) — содержание растворенного вещества в граммах, содержащиеся в одном миллилитре раствора.

Вопросы и задачи для самостоятельного контроля [1,2]:

1. Выразить в процентах концентрацию раствора, содержащего в 250 г воды 50 г глюкозы.
2. Сколько воды и хлористого калия нужно взять, чтобы приготовить 500 мл 20 % - раствора, плотность которого 1,133 г/см³ ?
3. В какой массе воды следует растворить 100 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для получения раствора, содержащего 4 % безводной соли?
4. Вычислить молярную и нормальную концентрации раствора сульфата калия, в 20 мл которого содержится 1,74 г растворенного вещества.
5. В 5 л воды растворили 105 литров аммиака (объем измерен при нормальных условиях). Рассчитать молярную и нормальную концентрации полученного раствора, если его плотность равна 0.95 г/мл.
6. Найти нормальность и молярность 15 % - раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,1$ г/мл).
7. Рассчитать C_n , C_m раствора H_2SO_4 с $\omega = 20$ %. Плотность раствора 1,15 г/мл.
8. Сколько миллилитров H_3PO_4 с $\omega = 20$ % ($\rho = 1,33$ г/мл) надо взять для приготовления 0,2 М раствора H_3PO_4 объемом 300 л.
9. Сколько миллилитров 20 % раствора соляной кислоты, плотность которого 1,22г/мл, требуется для растворения 10 г карбоната кальция?
10. Вычислить, достаточно ли 20 мл 30 %- раствора серной кислоты, плотность которого 1,22 г/мл, для реакции с 6,54 г цинка.
11. Какой объем 6,0 М раствора HCl надо взять для приготовления 25 мл 2,5 М раствора HCl ?
12. Сколько миллилитров 0,5 М раствора H_2SO_4 можно приготовить из 15 мл 2,5 М раствора?
13. Какой объем 0,1 М раствора H_3PO_4 можно приготовить из 75 мл 0,75 Н раствора?
14. Сколько воды надо прибавить к 25,0 мл 40 %-раствора гидроксида калия, плотность которого 1,41 г/мл, чтобы получить 2 % - раствор?
15. Какую массу 20 % -раствора KOH надо прибавить к 1 кг 50 %- раствора, чтобы получить 25 % - раствор?

16. Определить процентную концентрацию раствора, полученного смешением 300 г 25 - процентного и 400 г 40 – процентного растворов.
17. Для нейтрализации 20 мл 0,1 Н раствора кислоты потребовалось 8 мл NaOH. Сколько г NaOH содержит 1 л этого раствора?
18. Для нейтрализации 20 мл раствора, содержащего 2.4 г кислоты, потребовалось 25 мл 2 Н раствора щелочи. Определить нормальность раствора кислоты и ее эквивалентную массу.
19. На нейтрализацию 20 мл раствора, содержащего в 1 л 12 г щелочи, израсходовано 24 мл 0,25 Н раствора кислоты. Рассчитать эквивалентную массу щелочи.
19. Какой объем 0,3 Н раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора, содержащего 0,32 г NaOH?

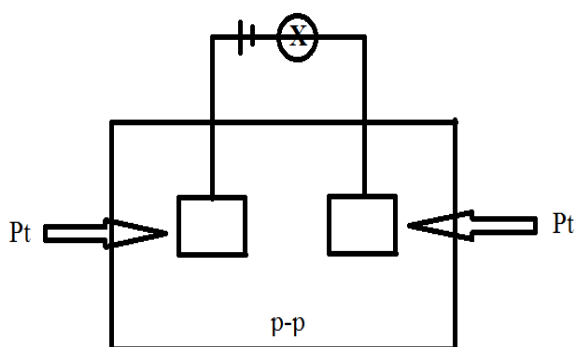
6.2 Электролитическая диссоциация

По способности проводить электрический ток вещества делят на электролиты и неэлектролиты.

Электролиты - вещества, расплавы или растворы которых проводят электрический ток (соли, кислоты, основания);

Неэлектролиты - вещества, растворы или расплавы которых не проводят электрический ток (кислород, водород, органические вещества – сахар, бензол, эфир).

Для объяснения электропроводимости растворов и расплавов солей, кислот, оснований Аррениус создал теорию электролитической диссоциации.



Если в ячейку для изучения электропроводности налить по очереди три раствора, то лампочка включенная в цепь будет гореть

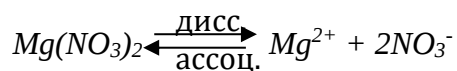
- а) NaCl – ярко
 - б) CH_3COOH – тускло
 - в) глюкоза – не горит - неэлектролит
- } электролиты

Рисунок 6.1 – Ячейка для изучения электропроводности растворов.

Основы положения теории электролитической диссоциации

1. Молекулы электролитов при растворении или расплавлении распадаются на положительные и отрицательные ионы. Процесс распада молекул электролитов на ионы называется – электролитической диссоциацией.
2. При пропускании через раствор или расплав электролита постоянного электрического тока положительно заряженные ионы движутся к отрицательному электроду (катоду), поэтому называются катионами, а отрицательно заряженные ионы движутся к положительному электроду (аноду), поэтому называются анионами.

3. Диссоциация – процесс обратимый: одновременно с распадом молекулы на ионы протекает обратный процесс – образование из ионов исходных нейтральных молекул.



Механизм электролитической диссоциации

В основе электролитической диссоциации лежит взаимодействие ионного кристалла или полярных молекул с полярными молекулами растворителя (в частности с молекулами воды).

За счет электростатического притяжения диполи воды вырывают поверхностные ионы из кристалла и переводят их в раствор, при этом ионы находятся в сольватированном (в случае воды гидратированном) состоянии – окружены молекулами растворителя (рис. 6.2).

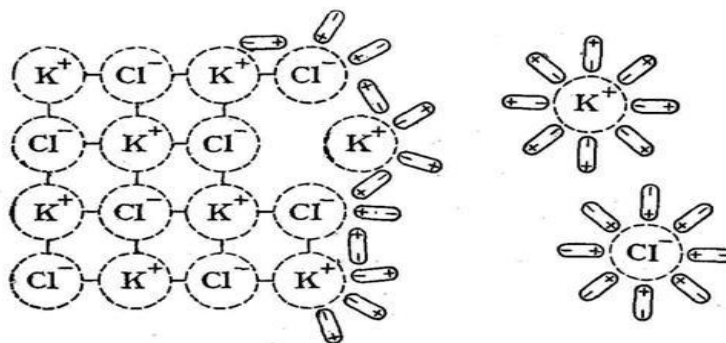


Рисунок 6.2 – Схема диссоциации веществ с ионной связью.

Полярная молекула за счет электростатического взаимодействия с диполями воды поляризуется и в конечном итоге распадается на катион и анион (рис. 6.3).

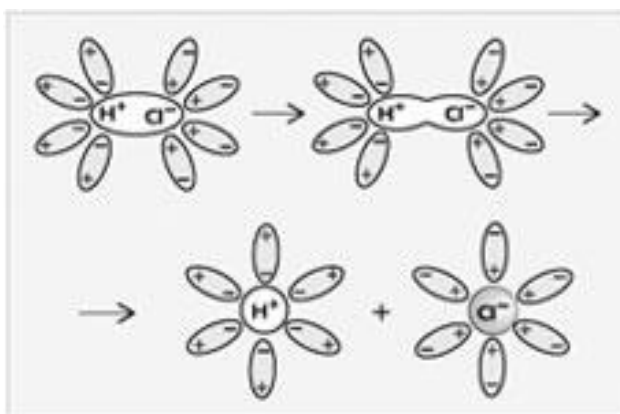
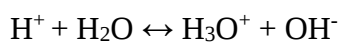


Рисунок 6.3 - Схема диссоциации веществ с ковалентной полярной связью.

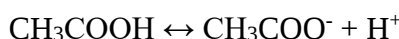
Реально ионы водорода в одних растворах присутствуют в гидратированном состоянии, в виде так называемых ионов гидроксония H_3O^+ , образование которых можно представить как присоединение иона H^+ к молекуле воды на счет донорно-акцепторного взаимодействия.



Количественно процесс диссоциации характеризуется **степенью диссоциации α** – отношение количества (концентрации) молекул, распавшихся на ионы, к общему количеству (исходной концентрации) молекул растворенного вещества:

$$\alpha = \frac{n}{n_0} = \frac{C_{\text{расп}}}{C_0} \quad (6.9)$$

Рассмотрим диссоциацию слабой уксусной кислоты:



C_0	C_m	0
ΔC	$\alpha \cdot C_m$	$\alpha \cdot C_m$
C_p	$C_m - \alpha \cdot C_m$	$\alpha \cdot C_m$

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha \cdot C_m \quad (6.10)$$

$$K_D = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha \cdot C_m \cdot \alpha \cdot C_m}{C_m - \alpha \cdot C_m} = \frac{\alpha^2 \cdot C_m^2}{C_m(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C_m}{1-\alpha} \quad (6.11)$$

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C_m}{1-\alpha} \quad (6.12)$$

$$\text{т.к. } \alpha \ll 1 \rightarrow 1 - \alpha \approx 1, \text{ следовательно } K_D = \alpha^2 \cdot C_m \rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_m}} \quad (6.13)$$

Закон разбавления Освальда: при уменьшении в растворе концентрации слабого электролита (разбавлении раствора) степень диссоциации возрастает.

Ионное произведение воды. Водородный показатель



$$K_D = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,6 \cdot 10^{-10}.$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$$

$$C_m(\text{H}_2\text{O}) = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{m}{MV} = \frac{1000\text{г}}{18 \cdot 1} = 55,6 \text{ моль/л}$$

$$K_w = K_D[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (6.14)$$

K_w – ионное произведение воды; $t^\circ = 298\text{K}$

$$pH + pOH = 14$$

$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ - кислая среда

$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ - щелочная среда

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ - нейтральная среда

$pH = -\lg[H^+]$ - водородный показатель

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = 14$$

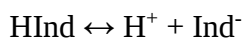
$$pOH = -\lg[OH^-] = 14 - pH$$

Таким образом, если $[H^+] = 10^{-5}M$, то $[OH^-] = 10^{-9}M$

Индикаторы

Индикаторы – вещества, растворы которых в зависимости от кислотности среды способны изменять свою окраску.

В качестве индикаторов, как правило, применяют сложные органические слабые кислоты или основания



Действие индикаторов основано на том, что из молекулярная и ионные формы поглощают видимый свет в различном спектральном диапазоне. При избытке в растворе ионов H^+ индикатор, представляющий органическую кислоту, преимущественно находится в молекулярной форме (одна окраска); при избытке гидроксильных ионов OH^- - преимущественно в ионной форме (другая окраска).

Широко используется ограниченное количество индикаторов:

Индикатор	Окраска в некоторых средах		
	Кислая $pH < 7$	Нейтральная $pH = 7$	Щелочи $pH > 7$
Лакмус	Красный	Фиолетовый	Синий
Метилоранж	Красный	Оранжевый	Желтый
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Малиновый

Наиболее точное определение pH среды осуществляется инструментальными методами – иономерами, pH-метрами, в которых точность определяется до сотых единиц pH.

Расчет pH кислот и оснований

Сильные кислоты

$$C(HCl) = 0,01M$$

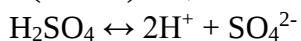


$$[H^+] = [HCl] = 0,01M$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-2} = 2$$

В случае многоосновной сильной кислоты учитывают суммарную концентрацию ионов H^+ , образующихся при диссоциации кислоты.

$$C(H_2SO_4) = 0,0005M$$

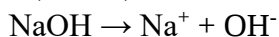


$$[H^+] = 2[H_2SO_4] = 2 \cdot 0,0005 = 0,001M$$

$$pH = -\lg 10^{-3} = 3$$

Сильные основания (щелочи)

$$C(\text{NaOH}) = 0,1\text{M}$$



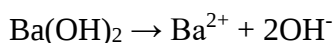
$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0,1\text{M}$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 10^{-1} = 1$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1 = 13$$

В случае многокислотного основания в расчетах учитывается суммарная концентрация ионов OH^- .

$$C(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,005\text{M}$$



$$[\text{OH}^-] = 2[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 2 \cdot 0,005 = 0,01\text{M}$$

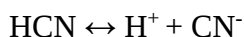
$$\text{pOH} = -\lg 10^{-2} = 2$$

$$\text{pH} = 14 - 2 = 12$$

Расчет pH слабых кислот и оснований

Слабые кислоты

$$C(\text{HCN}) = 10^{-2}\text{M}$$



$$\alpha = \frac{C_{\text{расп}}}{C_0} \rightarrow C_{\text{расп}} = \alpha C_0$$

$$[\text{H}^+] = \alpha C_0(\text{HCN}) = \alpha C_0$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}} = \sqrt{\frac{10^{-10}}{10^{-2}}} = 10^{-4}$$

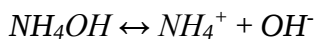
$$[\text{H}^+] = \alpha C_0 = 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 10^{-6}\text{M}$$

$$\text{pH} = -\lg 10^{-6} = 6$$

$$K_a(\text{HCN}) = 10^{-10}$$

1. Слабые основания

$$C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,001\text{M};$$



$$[\text{OH}^-] = \alpha C_0$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_0}} = \sqrt{\frac{10^{-5}}{10^{-3}}} = 10^{-1}$$

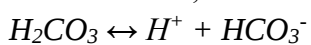
$$[\text{OH}^-] = 0,001 \cdot 0,1 = 10^{-4}\text{M}$$

$$\text{pOH} = -\lg 10^{-4} = 4$$

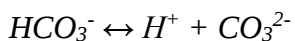
$$\text{pH} = 14 - 4 = 10$$

$$K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 10^{-5}$$

В случае многоосновных слабых кислот ход рассуждения остается абсолютно аналогичным, только во внимание принимается диссоциация по первой ступени.



$$K_1 = 10^{-7}$$



$$K_2 = 10^{-11}$$

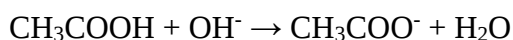
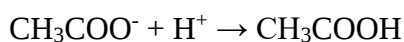
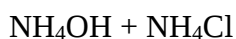
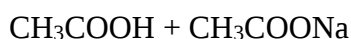
6.3 Буферные растворы

Представляют собой смеси слабой кислоты и ее соли (ацетатный буфер $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), слабого основания и его соли (аммиачный буфер $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), смесь солей многоосновной кислоты (фосфатный буфер $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$). Особенностью данных растворов является то, что при добавлении небольших количеств сильных кислот или щелочи pH такого раствора практически не изменяется.

Механизм действия буферного раствора

Рассмотрим на примере ацетатного буфера, при добавлении сильной кислоты избыток ионов водорода связывается с ацетат-ионами с образованием молекул слабого электролита уксусной кислоты.

При добавлении к буферному раствору щелочи избыток гидроксид-ионов нейтрализуется уксусной кислотой, при этом образуются молекулы слабого электролита – воды.



Главными характеристиками буферных растворов является их pH и буферная емкость.

Рассчитаем pH ацетатного буфера:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (6.16)$$

Из уравнения (6.15) выразим концентрацию ионов H^+ .

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (6.17)$$

Так как соль сильный электролит, ацетат натрия диссоциирует в растворе полностью и, можно считать, что равновесная концентрация ацетат-ионов равна исходной концентрации соли в буферном растворе.

Как следует из уравнения диссоциации (6.15), присутствие в растворе ацетат-ионов смещает равновесие в сторону образования молекул кислоты, то есть можно считать, что равновесная концентрация кислоты равна ее исходной концентрации в буферном растворе, тогда выражение (6.17) можно записать в виде:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_k}{C_c} \quad (6.18)$$

Прологарифмируем уравнение и умножим на единицу.

$$-\lg [\text{H}^+] = -\lg K_a - \lg C_k + \lg C_c \quad (6.19)$$

с учетом: $-\lg [H^+] = pH$; $-\lg K_a = pK_a$

уравнение (6.19) принимает вид:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_c}{C_k} \quad (6.20)$$

где pK_a – силовой показатель кислоты

Рассуждения аналогичны для буферных растворов, представляющих собой смесь слабого основания и его соли. Исходя из этого, можно получить выражение:

$$pOH = pK_b + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{осн}}} \quad (6.21)$$

Из уравнений (6.20, 6.21) следует, что при одинаковой концентрации кислоты и соли (основания и соли) pH буферного раствора численно равен силовому показателю кислоты, а также из уравнения следует, что при разбавлении буферных растворов их pH остается неизменным.

Определим pH ацетатного буферного раствора при $C_0 = 0,1M$:

$$C_0 (CH_3COOH) = C_0 (CH_3COONa) = 0,1M$$

$$pH = -\lg (1,75 \cdot 10^{-5}) = 5 - \lg 1,75 = 4,76$$

Соотношение компонентов буферного раствора (кислоты и ее соли), как правило, берется в соотношении не превышающим интервал $1 \leq 10$.

Рассмотрим, как изменится pH буферного раствора объемом 1 литр с концентрацией кислоты и соли $0,1M$, если к такому раствору добавить 2 мл одномолярного раствора HCl .

$$(HCl) = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$C(HCl) = \frac{\vartheta}{V} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{1} = 2 \cdot 10^{-3} M$$

Данное количество ионов H^+ , связываясь с ацетат-ионами, переходит в молекулы кислоты, уменьшают концентрацию соли в буферном растворе на $0,002M$ и на такую же величину возрастает концентрация кислоты, и pH раствора становится:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_c}{C_k} = 4,76 + \lg \frac{0,1-0,002}{0,1+0,002} = 4,74$$

$$\Delta pH = 4,76 - 4,74 = 0,02$$

Для сравнения рассмотрим, как изменился бы pH при добавлении такого же количества кислоты к 1л чистой воды ($pH=7$)

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg (2 \cdot 10^{-3}) = 3 - \lg 2 = 2,7$$

$$\Delta pH = 7 - 2,7 = 4,3$$

Другой важнейшей характеристикой буферных растворов является буферная емкость (B). Буферная емкость — это количество эквивалентов сильной кислоты или щелочи, которые можно добавить к одному литру буферного раствора, чтобы изменить

его pH на единицу. Буферная емкость определяется экспериментально фильтрованием пробы буферного раствора раствора сильной кислоты или щёлочи, известный концентрации; при этом фиксируется изменение pH. Расчет буферной емкости по кислоте и основанию ведут по формуле:

$$B_a = \frac{C_k V_k}{V_{б.р.} |\Delta pH|} \quad (6.22)$$

$$B_b = \frac{C_{щ} V_{щ}}{V_{б.р.} |\Delta pH|} \quad (6.23)$$

B_a и B_b – буферная емкость по кислоте и щелочи.

C_k и $C_{щ}$ – нормальная концентрация растворов кислоты и щелочи, взятых для титров.

$V_{б.р.}$ – объем пробы буферного раствора.

$|\Delta pH|$ - изменение pH при титровании.

6.4 Гидролиз солей

Гидролиз -это взаимодействие любых веществ с водой (крахмала, белков).

Рассмотрим частые случаи гидролиза — взаимодействие солей с водой.

Признаком протекания гидролиза солей является изменение кислотности среды с нейтральной на кислую или щелочную.

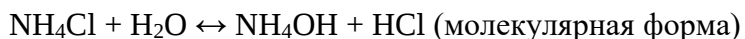
Сущность гидролиза заключается в образование молекул слабого электролита — кислоты или основания с одновременным появлением в растворе ионов водорода или гидроксид-ионов. Если при гидролизе образуются слабые основания, то процесс протекает по катиону; если образуется слабая кислота — по аниону. Если одновременно и слабое основание и слабая кислота, то гидролиз протекает и по катиону, и по аниону.

Уравнение гидролиза могут быть записаны в 3 формах:

- В молекулярной
- Полной ионной форме
- Краткой ионной форме (наиболее информативно, так как показывает молекулы какого слабого электролита образуются при гидролизе избыток каких ионов (катионов водорода или гидроксид-ионов) появляется в растворе.)

Гидролиз протекает при следующих трех случаях:

1. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой



При гидролизе данной соли в растворе образуется избыток ионов водорода — среда становится кислой ($pH < 7$).

Так как гидролиз — обратимый процесс, что он характеризуется своей константы равновесия (при написании ее выражения учитывают только краткую форму уравнения гидролиза):

$$K_p = \frac{[NaOH][H^+]}{[NH_4^+][H_2O]} \quad (6.34)$$

При гидролизе концентрация воды в растворе практически не изменяется; вносим ее под знак константы равновесия, произведение двух постоянных также является величиной постоянной, которая количественно называется константой гидролиза K_h .

$$K_h = K_p[H_2O] = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4]} \quad (6.35)$$

Умножаем числитель и знаменатель на концентрацию гидроксильных ионов

$$K_h = \frac{[NH_4OH][H^+][OH^-]}{[NH_4][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b} \quad (6.36)$$

Отсюда:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad (6.37)$$

Для количественной характеристики процесса гидролиза видно понятие степени гидролиза h — отношение концентрации гидролизованной соли к его исходной концентрации в растворе.

$$h = \frac{C_{\text{гидр}}}{C_0} \quad (6.38)$$

Концентрация гидролизованной соли равна

$$C_{\text{гидр}} = hC_0 \quad (6.39)$$

и равна концентрации продуктов гидролиза

$$[NH_4OH] = [H^+] = hC_0 \quad (6.40)$$

Концентрация не гидролизованной соли в растворе составляет:

$$[NH_4^+] = C_0 - hC_0 = C_0 \cdot (1 - h) \quad (6.41)$$

Подставим выражение в (6.40) и (6.41) в уравнение (6.35)

$$K_h = \frac{hC_0 \cdot hC_0}{C_0 \cdot (1-h)} = \frac{h^2 C_0}{1-h} \quad (6.42)$$

При гидролизе данных солей значением h в знаменателе уравнения (6.42) можно пренебречь, и оно принимает вид:

$$K_h = h^2 C_0 \quad (6.43)$$

Приравняем правые части уравнений (6.43) и (6.37)

$$h^2 C_0 = \frac{K_w}{K_b} \quad (6.44)$$

Отсюда рассчитаем степень гидролиза h

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{C_0 K_b}} \quad (6.45)$$

Рассчитав степень гидролиза и зная исходную концентрацию соли в растворе, из выражения (6.40) находим концентрацию ионов водорода и рН раствора.

Пример.

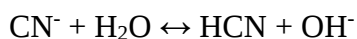
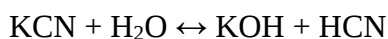
Рассчитать рН 0,1 молярного раствора NH_4OH ($K_b = 10^{-5}$).

$$h = \sqrt{\frac{10^{-14}}{0,1 \cdot 10^{-5}}} = 10^{-4}$$

$$[\text{H}^+] = hC_0 = 10^{-4} \cdot 10^{-1} = 10^{-5} \text{ М}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 10^{-5} = 5$$

2. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой



При гидролизе данной соли в растворе образуется избыток гидроксид-ионов — среда щелочная ($\text{pH} > 7$)

Ход рассуждения при вычислении константы гидролиза, степень гидролиза и концентрацию гидроксильных ионов полностью аналогичен рассмотренному в пункте 1.

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_a} \quad (6.46)$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{C_0 K_a}} \quad (6.47)$$

$$[\text{OH}^-] = hC_0 \quad (6.48)$$

Пример

Рассчитать рН 0,001М

$$h = \sqrt{\frac{10^{-14}}{0,01 \cdot 10^{-10}}} = 0,1$$

$$[\text{OH}^-] = 0,1 \cdot 10^{-2} = 10^{-3} \text{ М}$$

$$\text{pOH} = -\lg 10^{-3}, \quad \text{pH} = 14 - 3 = 11$$

3. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой



Среда растворов данных солей определяется сопоставлением констант диссоциации образующихся слабой кислоты и слабого основания. Тот электролит, константа диссоциации которого больше и определяет среду раствора.

Если константы диссоциации примерно равны, несмотря на протекание гидролиза (в растворе присутствуют и молекулы слабого основания, и молекулы слабые кислоты) среда раствора остается нейтральной.

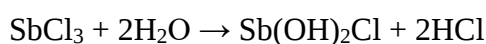
$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,74 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} \approx 7$$

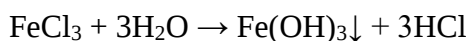
4. Соли образованные сильным основанием и сильной кислотой.

Эти соли гидролизу не подвергаются, их растворы имеют нейтральную среду ($\text{pH} \approx 7$).

Глубину (степень) гидролиз можно увеличить разбавлением раствора соли или увеличением температуры.



Объясняется соответствии с принципом Ле-Шателье; увеличение концентрации воды (разбавления растворов) сдвигает равновесия в сторону реакции расхода воды. При нагревании растворов солей, склонность гидролизу процесс может становится необратимым.

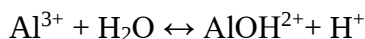
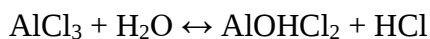
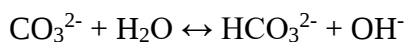
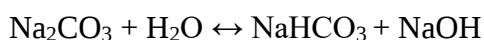


Если продукты гидролиза выводятся из раствора в виде осадков или газа, то гидролиз протекает необратимо.



Данные соли в таблице растворимости отмечены прочерком как несуществующие или разлагаемые водой.

5. Если соли образованы слабыми многоосновными кислотами или слабыми многоосновными основаниями, то гидролиз протекает ступенчато и преимущественно по первой стадии.



Вопросы и задачи для самостоятельного контроля [1,2]:

Необходимые для расчётов справочные данные взять в таблице.

1. Рассчитайте pH 0,02 М раствора CH_3COOH .
2. Вычислите степень диссоциации и pH 0,001 М раствора HCN .
3. Какие из данных реакций протекают в растворе необратимо? 1) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{HCl} = \dots$ 2) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$ 3) $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} = \dots$ 4) $\text{KCN} + \text{HNO}_3 = \dots$

4. Рассчитайте pH 0,001 М раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
5. Определите молярную концентрацию раствора KOH, если pH раствора равен 10.
6. Рассчитайте pH и pOH 0,0005 М раствора NaOH.
7. Определите молярную концентрацию раствора HNO_2 , если pH раствора равен 4
8. Какие из данных реакций протекают в растворе необратимо? 1) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$
2) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaCl} = \dots$ 3) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{KOH} = \dots$ 4) $\text{KOH} + \text{HClO}_4 = \dots$
9. Определите молярную концентрацию раствора $\text{Sr}(\text{OH})_2$, если pH раствора равен 11.
10. Рассчитайте pH и pOH 0,0001 М раствора H_2CO_3 , учитывая только первую ступень диссоциации.
11. Определите молярную концентрацию раствора H_2S , если pOH раствора равен 9. Учитывайте только первую ступень диссоциации кислоты.
12. Определите pH растворов солей $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и K_2S
13. Определите pH растворов солей NH_4Cl ; и Al_2S_3 .
14. Какая из двух солей в большей степени подвергается гидролизу: Na_2CO_3 или Na_2SO_3 ; FeCl_3 или FeCl_2 ?
15. Вычислите pH 0,0001 М раствора Na_2CO_3 . Учитывайте только первую ступень гидролиза.
16. Рассчитать pH раствора 0,1 М ацетата натрия и 0,1 М уксусной кислоты.
17. Рассчитать pH раствора 0,01 М гидроксида аммония и 0,1 М хлорида аммония.
18. Рассчитать pH раствора 0,1 М формиата натрия и 0,01 М муравьиной кислоты.
19. Рассчитать pH раствора 0,01 М ацетата калия и 0,1 М уксусной кислоты.
20. Рассчитать pH раствора 0,1 М гидроксида аммония и 0,001 М хлорида аммония.

7 Окислительно-восстановительные реакции

Все реакции можно разделить на два типа: протекающие с изменением степени окисления взаимодействующих атомов — окислительно-восстановительные, протекающие без изменения степени окисления.

Степень окисления — это условный заряд атомов в молекуле или сложном ионе, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов, причем сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, а в слабом — заряду этого иона.

Говоря о степени окисления в условном порядке, знак заряда ставится перед цифрой; говоря о заряде иона (реальной физической величине) знак ставится после цифры.

Правила определения степени окисления:

1. Степени окисления атомов в простых веществах (металл, водород, кислород) равны нулю.
2. Степень окисления водорода в соединениях всегда +1, за исключением бинарных соединений с металлами (гидриды: NaH , CaH_2), в которых у водорода степень окисления -1.
3. Степень окисления кислорода в соединениях всегда -2, за исключением перекиси водорода и ее солей (Na_2O_2), в которых степень окисления кислорода становится -1, а также соединения со фтором, в которых у кислорода положительная степень окисления (в молекуле OF_2 степень окисления кислорода равна +2).
4. У металлов групп 1А и 2А, алюминия, цинка, кадмия степень окисления равна номеру группы, в который стоит данный металл.

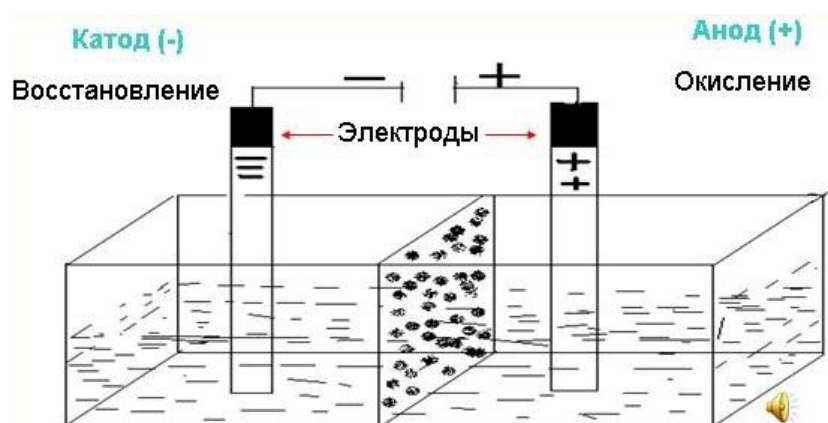
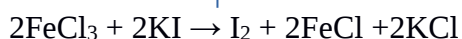
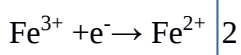
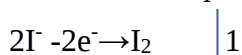


Рисунок 7.1 – Схема электролитической ячейки

По отклонению стрелки гальванометра можно судить о наличии внешней цепи электрического тока.

Электроны от иодид-ионов переходят к Fe^{3+}



Через некоторое время обнаружим, что в растворе с KI , образуется I_2 , который легко определить по синему окрашенному раствору при добавлении крахмала.

В растворе с FeCl_3 образуется Fe^{2+} , который легко обнаружить по образованию синего осадка при добавлении раствора красной соли $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Вещества (атомы, молекулы, ионы), которые отдают электроны, называются **восстановителями**. Процесс отдачи электронов — **окисление**.

Вещества (атомы, молекулы, ионы), которые принимают электроны, называются **окислителями**. Процесс присоединения электронов — **восстановление**.

В нашем примере, ионы I^- - восстановители, катионы Fe^{3+} - окислители.

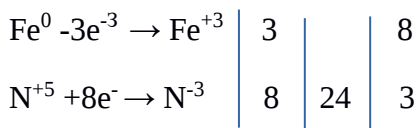
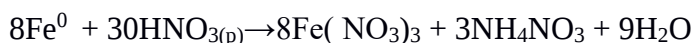
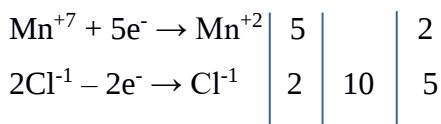
При протекании ОВР должен соблюдаться баланс заряда, число отданных и принятых должно быть равно, на этом основан подбор коэффициентов в уравнениях ОВР.

Используют 2 метода:

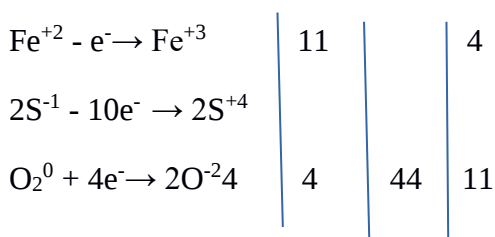
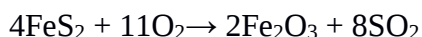
- 1) Электронный баланс
- 2) Электронно-ионный метод (метод полуреакций).

Алгоритм метода электронного баланса:

- 1) Определяем атомы, изменившие свою степень окисления в ходе реакции.
- 2) Составляем схему перехода электронов для восстановителя и окислителя.
- 3) Находим наименьшее общее кратное между числом принятых и отданных электронов.
- 4) Разделив полученное число на количество отданных электронов, находим коэффициент к восстановителю, разделив на число принятых электронов.
- 5) Переносим полученные коэффициенты в уравнении реакции к восстановителю и окислителю, их продуктов.
- 6) Коэффициенты остальным участникам реакции находим на основании материального баланса — число электронов в левой и правой частях уравнения не должно быть равно.
- 7) Окончательная проверка правильности коэффициентов в ОВР осуществляется на основании материального баланса по кислороду.



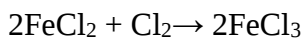
В ОВР может приходиться на 1 восстановитель 2 окислителя, либо на 1 окислитель- 2 восстановителя.



Классификация ОВР

Все ОВР можно разделить на три типа:

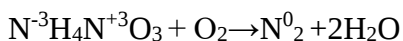
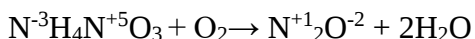
1. Межмолекулярное — окислители и восстановители содержатся в молекулах разных веществ.



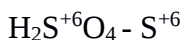
2. Внутримолекулярная — атомы окислителя и восстановителя содержатся в молекуле одного и того же вещества.



3. Диспропорционирование — атомы одного и того же элемента, содержащиеся в одном веществе одновременно повышают и понижают свою степень окисления.

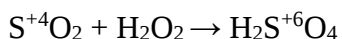


Для элементов главных подгрупп высшая степень окисления, как правило, равна номеру группы, в котором стоят данные элементы.

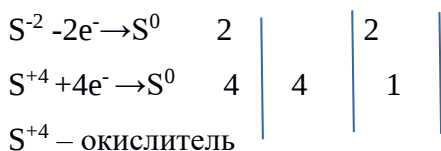


Низшая степень окисления равна разности между восемью и номером группы со знаком «минус» ($\text{NH}_3\text{-N}^{-3}$; $\text{H}_2\text{S-S}^{-2}$)

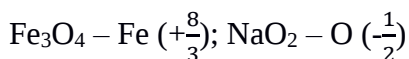
Если атомы элементов в каком-либо соединении находится в промежуточной степени окисления, между низшими и высшими, то в зависимости от условий реакции данные вещества могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.



S^{+4} – восстановитель



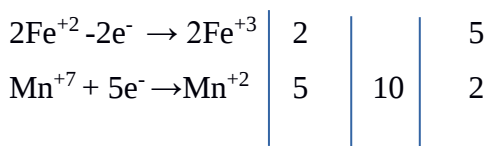
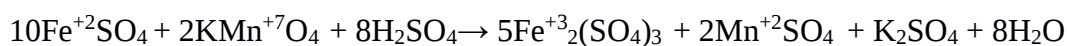
Степень окисления могут иметь дробные значения:



Перманганатометрия

Сущность метода заключается в определении восстановителей в различных средах по затраченному объему раствора KMnO_4 по известной концентрации. Титрование

данные пробы раствором KMnO_4 ведут до появления устойчивой розовой окраски. Расчет содержания окислителей в растворе по закону эквивалентов.

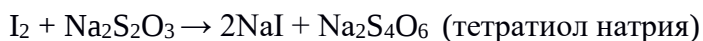
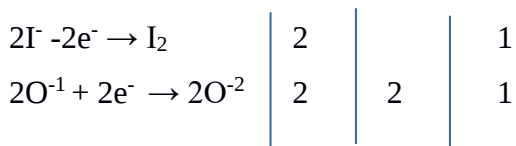
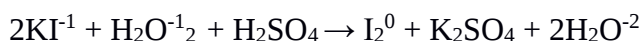


$$C_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{Fe}} = C_{\text{Mn}} \cdot V_{\text{mn}}$$

$$C_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{Mn}} \cdot V_{\text{Mn}}}{V_{\text{Fe}}}$$

Йодометрия

Применяется для анализа (определении остаточного хлора при обеззараживании питьевой воды, определение концентрации растворов перекиси водорода). Метод основан на образовании молекулярного хлора в реакциях иодид-иона с окислителями. С последующим титрованием образовавшегося йода раствором тиосульфата натрия известной концентрации. После титрования определяют по исчезновению синей окраски раствора, которую вызывает крахмал (индикатор) в присутствии I_2 .



Вопросы и задачи для самостоятельного контроля [1,2]:

1. Определите степень окисления марганца в соединениях: 1) Mn ; 2) MnO ; 3) KMnO_4 ; 4) K_2MnO_4 .
2. Определите степень окисления серы в соединениях: 1) S ; 2) SO_2 ; 3) H_2SO_3 ; 4) Al_2S_3 .
3. Определите степень окисления хрома в соединениях: 1) Cr ; 2) Cr_2O_3 ; 3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 4) K_2CrO_4 .
4. Укажите вещества, которые могут проявлять только окислительные свойства: 1) KClO_4 ; 2) H_2S ; 3) PbO_2 ; 4) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
5. Укажите вещества, которые могут проявлять только восстановительные свойства: 1) Fe ; 2) H_2S ; 3) HNO_2 ; 4) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
6. Укажите номера веществ, обладающих окислительно-восстановительной двойственностью: 1) PbO_2 ; 2) HNO_2 ; 3) Al_2S_3 ; 4) S .

7. Укажите реакции, при протекании которых азот проявляет окислительные свойства: 1) $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 6\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$; 2) $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{NO}$; 3) $\text{Br}_2 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + 2\text{HBr}$; 4) $3\text{PbS} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{S} + 2\text{NO} + 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.
8. Укажите реакции, при протекании которых азот проявляет восстановительные свойства: 1) $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 6\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$; 2) $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{NO}$; 3) $\text{Br}_2 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + 2\text{HBr}$; 4) $3\text{PbS} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{S} + 2\text{NO} + 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.
9. Определите степень окисления элементов в ионах: 1) AlO^+ ; 2) PO_4^{3-} ; 3) SO_3^{2-} ; 4) SO_4^{2-} .
10. Какие из приведенных ниже реакций являются окислительно-восстановительными: 1) $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$; 2) $\text{Zn} + \text{SnCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + \text{Sn}$; 3) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; 4) $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$.
11. В каких реакциях кислород выполняет роль восстановителя? 1) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HIO}_3 = \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$; 2) $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$; 3) $\text{Mg} + \text{O}_2 = \text{MgO}$; 4) $\text{Ag} + \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{S}$.
12. В каких реакциях кислород выполняет роль окислителя? 1) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HIO}_3 = \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$; 2) $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$; 3) $\text{Mg} + \text{O}_2 = \text{MgO}$; 4) $\text{Ag} + \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{S}$.
13. Какие из окислительно-восстановительных реакций являются реакциями внутримолекулярного окисления-восстановления? 1) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$; 3) $\text{Ag} + \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{S}$; 4) $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$.
14. Какие из реакций являются реакциями межмолекулярного окисления-восстановления? 1) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$; 3) $\text{Ag} + \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{S}$; 4) $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$.
15. Какие из реакций являются реакциями диспропорционирования? 1) $4\text{H}_3\text{PO}_3 = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3$; 2) $3\text{I}_2 + 6\text{KOH} = \text{KIO}_3 + 5\text{KI} + 3\text{H}_2\text{O}$; 3) $\text{Mg} + \text{O}_2 = \text{MgO}$; 4) $\text{Ag} + \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{S}$.
16. Укажите ионы, которые могут выступать в роли восстановителей в окислительно-восстановительных реакциях: 1) Ag^+ ; 2) Al^{+3} ; 3) Cl^- ; 4) Br^- .
17. Какие из ионов могут быть и окислителями, и восстановителями? 1) MnO_4^- ; 2) NO_3^- ; 3) SO_4^{2-} ; 4) SO_3^{2-} .
18. Какой коэффициент должен стоять перед молекулой аммиака в уравнении $\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$?
19. Какой коэффициент должен стоять перед молекулой азотной кислоты в уравнении $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}$?
20. Какой коэффициент должен стоять перед магнием в уравнении $\text{Mg} + \text{HNO}_3 = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$?

8 Химия элементов

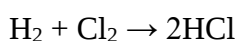
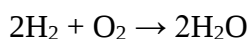
8.1 Водород

Самый распространенный элемент во Вселенной – водород. Половина массы солнца – водород. Энергия солнца, которая доходит до Земли в виде солнечного света связана с термоядерными реакциями между изотопами водорода. За одну секунду масса солнца уменьшается на 4 млн тонн.

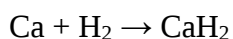
Термоядерная реакция – превращение части массы в энергию. $E=mc^2$. Масса уменьшилась – энергия выделилась (в рамках термоядерных процессов). 98% массы Солнечной системы – масса Солнца. В природе водород присутствует в виде 2х изотопов: Протий ($A=1$) и Дейтерий ($A=2$). На 6800 атомов протия приходится 1 атом дейтерия. Искусственно получен тритий, его атомная масса равна 3. В отличие от первых двух изотопов, он нестабилен и радиоактивен. Применяют для развития водородных бомб. Ядерная бомба отличается от водородной следующим: ядерная бомба лимитирована своей мощностью массой. Водородная бомба не имеет ограничений по мощности. Самая мощная водородная бомба была испытана на Новой земле нашей страной 50-100 мегатонн.

Основные минералы: вода, углеводороды (нефть и газ), органические вещества (флора и фауна).

Физические свойства: бесцветный газ без вкуса и запаха, малорастворим в воде, температура кипения -253°C . Исходя из электронного строения атома водорода $1s^1$, можем заключить, что он проявляет как восстановительные свойства (отдает электрон), так и окислительные (принимая электрон до завершения первого энергетического уровня). Водород может реагировать почти со всеми неметаллами (кроме инертных газов). Смесь двух объемов водорода и 1 объема кислорода называется «гремучей смесью», взрывается при искре и нагревании.



Окислительные свойства водорода проявляются при взаимодействии с активными металлами, при этом образуются гидриды – высокореакционные вещества с ионной кристаллической решеткой, легко разлагаемые водой.



В организме человека водород существовать не может, однако его соединения (молекулы и ионы H_2O , H^+ , OH^-) играют чрезвычайно важную роль в жизнедеятельности организма.

8.2 Вода

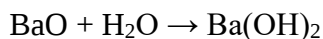
Бесцветная жидкость без вкуса и запаха, t плавления 0°C , t кипения 100°C . Максимальная плотность достигается при 4°C Цельсия – 1г/см^3 . Удельная

теплоемкость 4190 Дж/кг*К, удельная теплота парообразования 2,26 мегаджоулей на килограмм. Именно за счет того, что вода имеет свою максимальную плотность в жидком состоянии, водоемы не промерзают, а климат на планете мягкий. А планета не перегревается благодаря расходованию очень большого количества энергии при испарении.

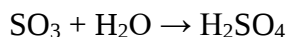
На воду приходится 60% массы тела, потребность 35г/кг массы тела в сутки. При средней продолжительности жизни в 70 лет каждый человек потребляет порядка 70 тонн воды. При уменьшении количества воды в организме на 20% наступает его гибель. На планете на долю Мирового океана приходится 1,4 млрд км³. Приблизительно столько же содержится в связанном состоянии в земной коре. На долю пресной воды приходится порядка 200 тыс. км³. Порядка 40% населения планеты испытывают дефицит воды.

Свойства воды:

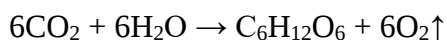
1. Вода реагирует с активными металлами и их оксидами



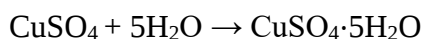
2. Взаимодействие с кислотными оксидами – образование кислородных кислот.



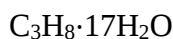
3. Реакция фотосинтеза.



4. Образование кристаллогидратов



5. Клатраты



Если рассматривать электронное строение воды, мы обнаружим, что на атоме кислорода имеется 2 не поделенные электронные пары. В связи с этим вода может выступать в качестве лиганда, образуя аквакомплексы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Тяжелая вода D₂O с молярной массой 20. В обычной воде содержится около 0,02% D₂O. В чистом виде D₂O токсичны. В химическом плане D₂O менее реакционно способно, чем H₂O, в частности при электролизе H₂O разлагается, а D₂O. Многократное применение электролиза – способ получения тяжелой воды. Используется как замедлитель нейтронов в атомной энергетике. Физические свойства t плавления 3,8, температура кипения 101,4, плотность 1,1г/мл при 25° С.

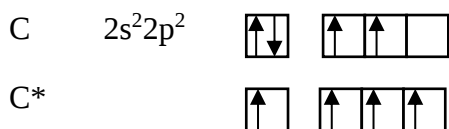
Апирогенная вода (вода для инъекций)

Фармакопейный препарат, не содержащий пирогенных веществ – веществ бактериального происхождения и продуктов их жизнедеятельности, вызывающих

нарушения сердечнососудистой деятельности, озноб, повышение температуры, головные боли. Получают апирогенную воду двойной дистилляцией (двойной перегон).

8.3 Углерод

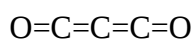
Главный из элементов органоенов, так как образует скелеты всех органических молекул.



Исходя из электронного строения внешнего уровня следует, что атом углерода может проявлять степени окисления +2 и +/-4. Равенство числа электронов и числа орбиталей на внешнем уровне, а также уникальное сочетание заряда ядра и его радиуса сообщает углеродом ряд специфических свойств. В зависимости от природы атома, с которым реагирует углерод, атомы углерода могут как отдавать, так и принимать электроны, проявляя степени окисления от -4 до +4. Атомные орбитали внешнего энергетического уровня атомов углерода могут легко претерпевать различные типы гибридизации – sp , sp^2 , sp^3 . Что в свою очередь позволяет образовывать кратные связи (двойные, тройные, бензольное кольцо и т.д.), и это приводит к огромному разнообразию органических молекул.

Например, $-C\equiv C-$; $-CH=CH-$; бензольное кольцо

С образует с кислородом следующие соединения: CO – токсичный несоеобразующий (угарный газ), CO_2 – углекислый газ, кислотный оксид, C_3O_2 – диоксидтриуглерода легко полимеризуется, изменяя окраску от желтого до фиолетового через красный – ангидрид малоновой кислоты.



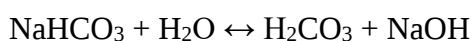
CO_2 умеренно растворим в воде (в одном объеме воды при нуле градусов цельсия растворяется приблизительно 1 объем CO_2). Температура возгонки -78 градусов, применяется как хладагент.

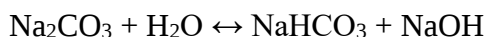
В растворах CO_2 имеет место сложное равновесие.



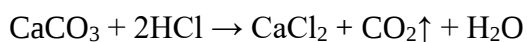
увеличение pH 

H_2CO_3 – очень слабая кислота. Как двухосновная образует 2 типа солей: кислый – гидрокарбонаты и средние – карбонаты, растворимы только металлов и аммония. Так как карбонаты и гидрокарбонаты – соли очень слабой кислоты, то в растворах они подвергаются гидролизу и раствор имеет щелочную среду.





H_2CO_3 в момент образования разлагается на CO_2 и H_2O , поэтому пищевая сода, мел и т.д. применяются в качестве антацидных (нейтрализующих кислоты) средств, снижающих кислотность желудочного сока.



Угольная кислота и гидрокарбонат-ион HCO_3^- образуют гидрокарбонатную буферную системы – главный буфер плазмы крови, обеспечивающий постоянство pH на уровне $7,4 \pm 0,05$.

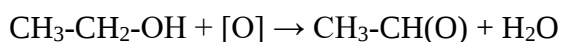
В присутствии гидрокарбонатов кальция и магния в природной воде обуславливают ее временную жесткость, которая удаляется при кипячении



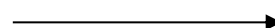
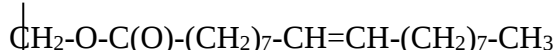
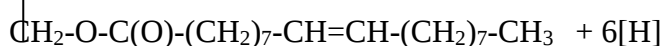
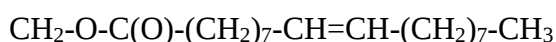
HCN – синильная кислота, бесцветная, легколетучая, прозрачная жидкость, температура плавления 26 градусов по цельсию, в воде неограниченно растворима. В растворах оченьслабая кислота, поэтому все ее соли подвергаются глубокому гидролизу, среда сильнощелочная. Синильная кислота и ее растворы имеют запах горького миндаля. Цианид-ионы (CN^-) сильнейший яд, блокирует перенос кислорода гемоглобином.

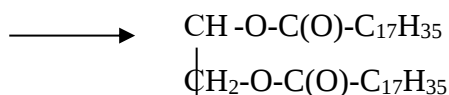
Окислительно-восстановительные свойства углерода

С металлами и водородом углерод проявляет отрицательную степень окисления; с атомами с высокой электроотрицательностью (галогены, кислород, азот) проявляет положительную степень окисления, таким образом степень окисления меняется от -4 (CH_4) до +4 (CO_2). Соединения углерода в различных процессах в организме могут выступать как в качестве восстановителя, так и в качестве окислителя. Проявляя восстановительные свойства, соединения углерода могут претерпевать как частичное, так и полное окисление. Продуктом полного окисления всегда являются CO_2 и H_2O (в случае присутствия азота, образуется N_2).



Окислительные свойства соединения углерода проявляют при присоединении по кратным связям, например, восстановление непредельных соединений.



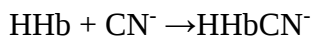
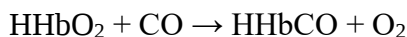
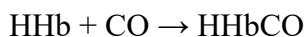


Комплексообразующий свойства углерода

Лиганды в комплексных соединениях образуют ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму, предоставляя свои не поделенные электронные пары, такими соединениями углерода является угарный газ CO и цианид-ионы CN⁻.



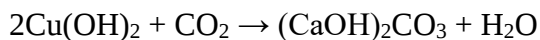
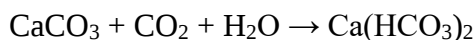
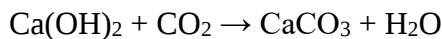
Аналогично в цианид-ионе также имеются не поделенные электронные пары, как у атома углерода, так и на атоме азота. Размещая свои неподеленные пары в свободных орбиталях переходных металлов (Fe²⁺, Cu²⁺) приводят к образованию сложных органических комплексов. При этом если в качестве комплексообразователя выступает гемоглобин, то блокируется функция переноса кислорода, с чем и связывается токсичность данных соединений



Круговорот углерода в природе

В основе круговорота лежат окислительно-восстановительные процессы – растение в результате фотосинтеза усваивает CO₂ из атмосферы и литосферы, животные поедают растения, а человек потребляет как растительную, так и животную пищу. В результате дыхания живых организмов в атмосферу вновь выделяется CO₂, кроме того CO₂ и CH₄ (выделяется при анаэробном окислении) также образуется в процессах гниения и разложения.

Часть углерода выводится из атмосферы при образовании торфа, угля, нефти и газа, а также средних кислых и основных солей



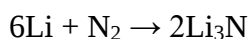
Основная реакция регулирования CO₂ в атмосфере – реакция фотосинтеза, однако в результате развития промышленности за счет сгорания топлива в атмосферу попадает огромное количество CO₂, которая в полном объеме не усваивается растениями и концентрация CO₂ в атмосфере растет. Неконтролируемый рост CO₂ может привести к «парниковому эффекту», что грозит глобальным изменением климата на планете.

8.4 Азот



Исходя из строения внешнего энергетического уровня азот в соединениях может проявлять степень окисления от -3 (NH_3) до +5 HNO_3 и ее соли. Максимальная валентность азота в его соединениях равна 4: три связи образованы по обменному механизму и одна по донорно-акцепторному за счет имеющейся не поделенной электронной пары (NH_4^+).

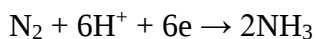
Азот (N_2) – основной компонент атмосферы (около 78%). Атомы азота в его молекуле связаны тройной связью, поэтому азот – очень инертное вещество. При обычных условиях реагирует только с литием.



С остальными веществами только в жестких условиях (температура, давление, катализаторы) – например, синтез аммиака ведут при температуре 450°C и давлением в 1000 атмосфер. Из-за высокой химической стабильности молекулярного азота большинство живых существ не усваивает его, в то же время азот необходим как необходимый компонент аминокислот, белков, нуклеиновых кислот.

Процесс усвоения азота называется гегефиксацией, которая протекает двумя путями:

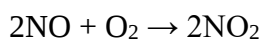
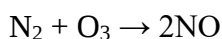
Основной путь – жизнедеятельность азотфиксирующих бактерий в симбиозе с бобовыми растениями сине-зелеными и пурпурными водорослями. В результате этого процесса образуется аммиак и ион аммония NH_4^+ , катализатором выступает фермент нитрогеназа.



Образующийся аммиак в присутствии кислорода и ферментов нитрогеназы нитрогеназы окисляется до нитрат-ионов, которые легко усваиваются растениями с почвы.



Другой путь связан с окислением азота кислородом, реакция протекает при температурах выше 3000°C , которые в природе реализуются при разряде молнии, последующая цепь превращений приводит к нитрат-ионам, которые выпадают вместе с осадками, в средней полосе за год в почву таким образом попадает 7-8 кг азота.

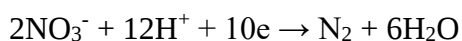


Растения усваивают нитрат-ионы, восстанавливая их под действием фермента нитрат-редуктазы до аммонийных ионов. Ионы аммония в растениях образуют глутаминовую кислоту $\text{HOC(O)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-C(O)OH}$, на базе которой синтезируются остальные

19 альфа-аминокислот, используемых для образования азотсодержащих биосубстратов – белков, нуклеиновых кислот.

Животные используют растения как источник азотсодержащих биосубстратов, из которых синтезируют свои белки и нуклеиновые кислоты.

После гибели животных и растений биосубстраты превращаются в аммиак и аммонийные соли, а часть азота под действием фермента нитротазы восстанавливается до молекулярного азота, который вновь возвращается в атмосферу.



Аммиак NH_3

В организме человека является одним из продуктов дезаминирования белков, аминокислот, поступающих с печени. NH_3 с резким запахом, ядовит, $t_{\text{кип}} = -233^\circ \text{C}$, очень хорошо растворим в воде: в одном объеме воды растворяется до 1200 объемов NH_3 . При растворении NH_3 в воде к атому азота за счет его не поделенной электронной пары присоединяется ион водорода H^+ , при этом в растворе образуется избыток гидроксильных ионов, раствор приобретает щелочную среду. Таким образом, в растворах аммиака имеет место сложное равновесие.



NH_4OH – слабое основание ($K_b = 10^{-5}$), в крови при $\text{pH} = 7,4$ NH_3 находится в 98,6% находится в виде ионов NH_4^+ .

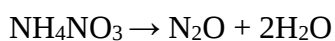
Аммиак находится в виде ионов NH_4^+ . Молекулы NH_3 легко проходят через мембраны клеток и тем самым воздействуют на организм, преимущественно на мозг, поэтому растворы аммиака (нашатырный спирт) используются для вывода человека из обморочного состояния.

Находится в низшей степени окисления (-3), в организме он устойчив, так как окисляется только в жестких условиях

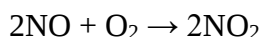
Кислородные соединения азота

Так как ЭО кислорода выше, чем ЭО азота, то в кислородных соединениях азот проявляет положительную степень окисления от +1 до +5, в частности образует оксиды N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 .

N_2O – «веселящий газ» - бесцветный газ с характерным запахом, несолесобразующий, малорастворим в воде, при вдыхании в малых концентрациях вызывает состояние эйфории, в больших концентрациях – судорожный смех и потеря сознания, поэтому используется как средство для наркоза. Получают разложением нитрата аммония.



NO – оксид азота (II) несолеобразующий, бесцветный малорастворим в воде, легко окисляется кислородом воздуха.



В молекуле NO имеется не поделенная электронная пара, поэтому NO может выступать в качестве эффективного лиганда, в частности может связываться с железом в гемоглобине, образуя нитрозогемоглобин, который в 60 раз устойчивее оксигемоглобина.

$$\text{Hb} + \text{NO} \rightarrow \text{HbNO}$$

В организм человека NO поступает, синтезируясь из аминокислоты аргенина, время жизни NO из-за его химической активности в клетках около 1 секунды. NO важен для человеческого организма, так как его присутствие обеспечивает работу иммунной системы, расслабляет гладкие мышцы сосудов, регулирует работу сердца, передачу нервных импульсов и ответственно за сексуальное возбуждение.

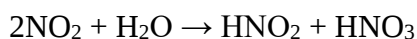
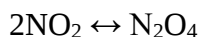
N₂O₃ – оксид азота (III) – ангидрит азотистой кислоты – красно-бурый газ, при обычных условиях под N₂O₃ понимают эквимольную смесь (то есть в равных количествах) NO и NO₂, так как в этих условиях N₂O₃ более, чем на 90% находится в диссоциированном состоянии. N₂O₃ существует при температурах -40° С.

При растворении N₂O₃ (NO + NO₂) образуется существующее только в растворах азотистая кислота



Однако ее соли (NaNO₂) выделены в индивидуальном виде. В желудке нитриты образуют азотистую кислоту, которая при взаимодействии со вторичными аминами, являющимися промежуточными продуктами разложения белков, приводит к образованию нитрозоаминов – сильнейших канцерогенов $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3 + \text{HO-NO} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{N-NO} + \text{H}_2\text{O}$, перенос электронов цитохромоксидазы.

NO₂ – диоксид азота (IV) (бурый газ) – сильно ядовит, при концентрации 60 мг/м³ - летальный исход, при t < -11 димеризуется, и образуются бесцветные кристаллы. При растворении в воде и щелочах образуется смесь азотистой и азотной кислот или их солей.

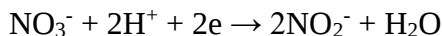


При растворении NO₂ при избытке кислорода образуется азотная кислота, реакция используется при промышленном получении HNO₃.

N_2O_5 – оксид азота (V) (ангидрит азотной кислоты) – бесцветные кристаллы, неустойчивые при хранении, при нагревании взрываются, при растворении в воде образуется азотная кислота.



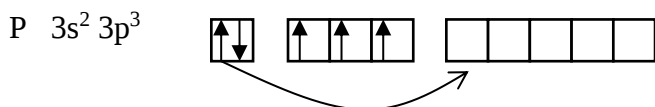
Азотная кислота и ее соли являются сильными окислителями. Нитрат-ионы в организме человека частично восстанавливаются до токсичных нитрит-ионов.



Из-за токсичности нитрат-ионов и образующихся из них нитрит ионов содержание NO_3^- в продуктах питания строго лимитируется; содержание NO_3^- в питьевой воде не должно превышать 10 мг/л.

8.5 Фосфор и его соединения

Как и азот, состоит в V группе, имеет похожее значение, но на внешнем уровне фосфора имеется свободный d-подуровень. В возбужденном состоянии один из s-электронов переходит на d-подуровень и таким образом у атома азота становится 5 неспаренных электронов и максимальная валентность равна 5 (у азота – 4).



В своих соединениях фосфор, как и азот, проявляет степень окисления от -3 (PH_3) до +5 (H_3PO_4) (наиболее устойчивое).

В организме человека фосфаты играют важную роль:

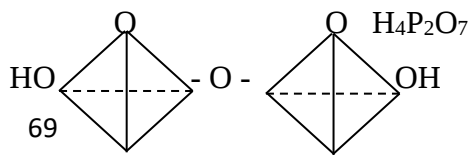
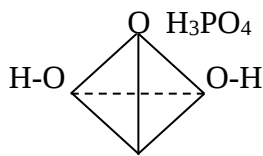
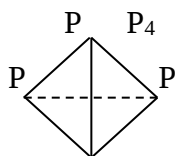
Служат структурными компонентами скелета клеточных мембран и нуклеиновых кислот; костная ткань содержит гидроксиапатиты $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$;

Полифосфаты аккумулируют и переносят энергию в организме.

Так как в живых организмах и природе фосфор находится только в виде фосфатов (степень окисления +5), рассмотрение соединений фосфора ограничим только этими веществами

Для фосфора существуют 3 аллотропные модификации: белый, красный, черный. Наиболее активной формой является белый фосфор, который состоит из 4х атомов, расположенных в вершинах пирамиды P_4 . В уравнениях реакций пишем просто P для уменьшения коэффициентов. Все фосфорные кислоты также имеют пространственное пирамидальное строение. Все соединения фосфора, кроме фосфора в степени окисления +5, являются ядовитыми или сильноядовитыми для человека. В степени +5 –необходимо.

Строение молекул фосфора:



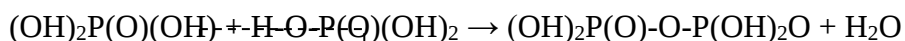


H_3PO_4 – ортофосфорная (фосфорная) – трехосновная, средней силы, образует средние и кислые соли – гидрофосфаты и дигидрофосфаты.

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – пирофосфорная (дифосфорная) кислота – четырехосновная, по первым двум ступеням – сильная, названия солей – пирофосфаты (дифосфаты)

При окислении фосфора в избытке кислорода образуется фосфорный ангидрит P_4O_{10} (для краткости записываем P_2O_5). P_2O_5 обладает очень сильным сродством к воде, поэтому широко используется для поглощения влаги из различных сред.

При растворении P_2O_5 в воде сначала образуется фосфорная кислота H_3PO_4 , при дальнейшем растворении P_2O_5 , особенно при нагревании, образуется пирофосфорная кислота.



Пунктиром выделена ангидридная группа. При гидролизе ангидридной группы, например, в аденозинтрифосфорной кислоте (АТФ) выделяется приблизительно 30 кДж/моль. Именно с этим процессом связывается роль фосфора как поставщика энергии для химических и физиологических процессов (рисунок 8.1)

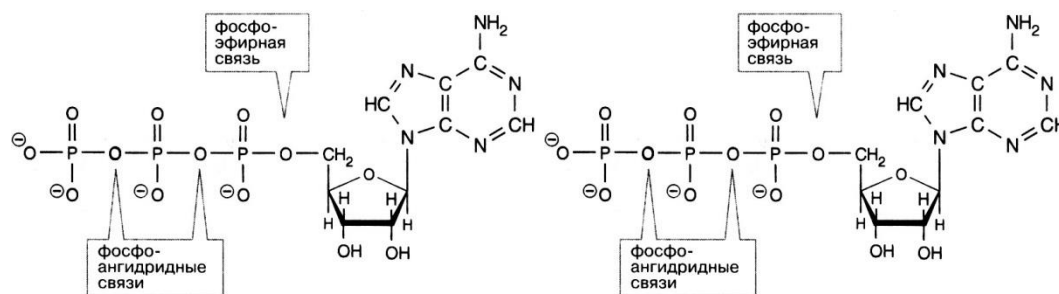
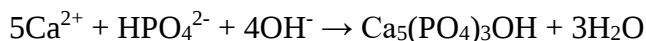


Рисунок 8.1 - ??? НАЗВАНИЕ

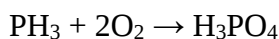
Основным компонентом костной ткани является гидроксоапатит кальция



Совокупность кислых солей гидрофосфатов HPO_4^{2-} и дигидрофосфатов H_2PO_4^- образуют в крови фосфатную буферную систему, ответственную за постоянство pH крови. Ортофосфорная кислота и труднорастворимый фосфат алюминия AlPO_4 входит в состав цемента, применяемых в стоматологии.

Фосфаты практически не обладают окислительными свойствами, однако в определенных условиях при гниении и разложении биологических материалов могут восстанавливаться до фосфина (PH_3) и дифосфина (P_2H_4) – крайне ядовитых соединений

(смерельноядовитых), легко окисляющихся на воздухе, что обуславливает свечение над старыми могилами



8.6 Кислород и его соединения

Самый распространенный элемент на планете. Без кислорода невозможны многочисленные чрезвычайно важные физиологические процессы (дыхание, окисление).

Строение внешнего энергетического уровня:



Как следует из электронного строения, кислород в соединениях проявляет постоянную степени окисления (-2). Кислород второй по ЭО из всех элементов.

Исключения – пероксид водорода и ее солей, в которых у кислорода -1 и соединения со фтором, в которых степень окисления положительная.

В природе кислород встречается в виде двух аллотропных модификаций – собственно кислород O_2 и озон O_3 .

Озон в природе образуется при разряде молний $3\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{O}_3$ или при УФ-освещении смолы хвойных деревьев. В микроконцентрациях озон оказывает на организм тонизирующее действие, в больших – смертельно ядовит. В больших дозах – вонючий газ, который хорошо сорбирует с одеждой, вызывает отек легких и летальный исход; применяется для обеззараживания воды. Дело в том, что озон – очень сильный окислитель, приблизительно в 300-600 раз сильнее хлора, но большие затраты с оборудованием и прочим, поэтому основное вещество в России для обеззараживания – хлор, а в Европе преимущественно хлор, в США – пополам. Озон хорош в обеззараживании воды, в отличие от хлора, из-за того, что при избытке использовании для обеззараживания вода не несет в себе озон, а хлор перенасыщает воду; также хлор не очищает от химических примесей, в отличие от озона. Озон дает приятный запах воде, хлор дает вонь. 80% смертей, связанных с инфекционными водами на Планете, связаны с грязной водой. Максимальное содержание озона находится в атмосфере на высоте 30-50 км – озоновый слой. Предохраняет Землю от жесткого ультрафиолета. Озоновые дыры – область атмосферы, где резко уменьшилась концентрация озона, тогда проходит резкий ультрафиолет, который дает онкологические болезни.

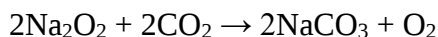
8.6 Перекись водорода

Перекись водорода H_2O_2 , широко используется в медицине как наружное бактерицидное средство концентрацией 3%, для окраски волос около 6%, лаборатории получают около 30% концентрацию. Остальные закрыты: ракеты, торпеды.

H_2O_2 нестабильна, самопроизвольно разлагается, в присутствии катализаторов (MnO_2 , PbO_2) разложение протекает очень бурно. Катализатором разложения является и гемоглобин крови, поэтому лучше обрабатывать раны не йодом, а перекисью водорода.

$$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$$

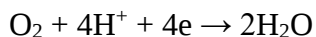
Удобной формой хранения H_2O_2 являются таблетки нитроперита. Гидроперита – пероксид амидоуксусной кислоты. При растворении в воде образуется H_2O_2 . Так как кислород в H_2O_2 находится в промежуточной степени окисления (-1), то H_2O_2 может проявлять как окислительные свойства (наиболее характерные), так и восстановительные (только с очень сильными окислителями (подкисленные растворы KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). При этом образуется молекулярный кислород. Применяют H_2O_2 для обеззараживания воды, отбеливания тканей. H_2O_2 может рассматриваться как очень слабая кислота. Ее соли применяют для регенерации воздуха в аварийных ситуациях в замкнутых помещениях (подводные лодки, орбитальные станции и т.д.)



Убирается ненужный, не используемый для дыхания CO_2 и замещается живительным O_2 .

Окислительно-восстановительные свойства кислорода

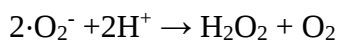
Главная функция кислорода в организме – окисление веществ, которое всегда сопровождается выделением энергии. Для клетки важно, чтобы утилизация кислорода протекала полностью.



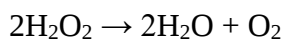
Если восстановление кислорода протекает не полностью, то образуются активные формы кислорода: супероксидный анион-радикал ($\cdot\text{O}_2^-$), гидроперекисный радикал ($\text{HO}_2\cdot$), гидроксильный радикал ($\cdot\text{OH}$), перекись водорода (H_2O_2).

Защита от вредного действия активных форм кислорода осуществляется с помощью антиоксидантной системы, включающей 2 фермента: супероксид оксидазу (1), и каталазу (2)

Первый фермент нейтрализует супероксидный ион, превращая его в перекись водорода и кислород



Второй фермент разлагает образовавшуюся перекись и кислород, вновь вовлекая в процесс окисления.



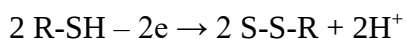
Круговорот кислорода в природе

В атмосфере содержится порядка $1,2 \cdot 10^{15}$ тонн. Ежегодно в результате фотосинтеза образуется порядка $2,5 \cdot 10^{11}$ тонн кислорода. Примерно столько же расходуется в процессах дыхания, гниения, разложения. Таким образом количество кислорода в атмосфере остается приблизительно постоянным.

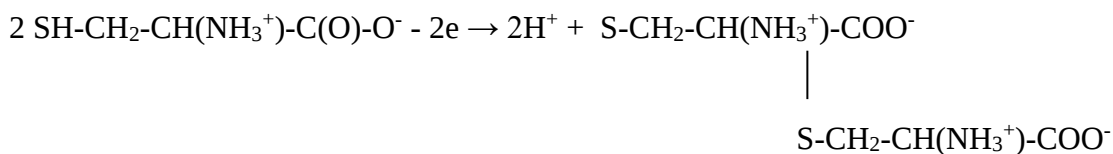
8.7 Сера



Из-за наличия на внешнем уровне свободного d-подуровня у атома серы свободны переходы электрона с s- и p-подуровня. Соответственно, число не спаренных электронов может быть 2, 4, 6. В связи с этим сера в соединениях проявляет степени окисления от -2 до +6. В серосодержащих биосубстратах организма сера преимущественно содержится в степени окисления -2, что обуславливает ее высокие восстановительные свойства. Особенно это характерно в соединениях, содержащих тиольную группу (R-SH), которая легко окисляется в дисульфидную группу со степенью окисления серы -1.



В частности, тиольную группу содержит α -аминокислота цистеин, которая переходит в цистин. Таким образом цистеин является природным антидотом, нейтрализующим действия окислителя.



Круговорот серы в природе

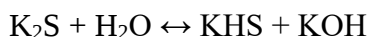
Сера достаточно распространенный элемент, в природе встречается в самородном состоянии в виде сульфидов и сульфатов (особенно в гидросфере). Потребности животных в сере удовлетворяются за счет растений, которые усваивают ее из почвы. В атмосфере содержание серы растет из-за увеличения промышленного производства (металлургическая, стекольная, химическая промышленность). Большую роль в круговороте серы играют бактерии, окисляющие и восстанавливающие серосодержащие соединения. Рассмотрим наиболее распространенные соединения серы.

Сероводород (H_2S)

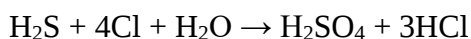
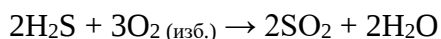
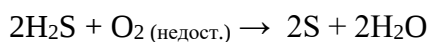
Бесцветный газ с характерным запахом тухлых яиц, очень ядовит, поражает ЦНС.

H_2S умеренно растворим в воде: в одном объеме воды растворяется до трех объемов H_2S . Раствор H_2S в воде является слабой двухосновной кислотой, соответственно образует 2 типа солей – средние и кислые.

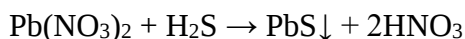
Так как сульфиды – соли очень слабой кислоты, то в растворах подвергаются глубокому гидролизу и растворы имеют сильнощелочную среду.



Атомы серы в молекуле H_2S имеют степень окисления -2, поэтому H_2S легко окисляется и в зависимости от условий протекания реакции продуктами окисления могут быть сера, SO_2 , H_2SO_4 .

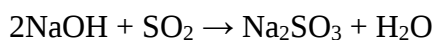


Присутствие сульфид-ионов в растворе качественно определяют, добавляя соли свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, образуется черный осадок.

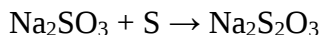


Кислородные соединения серы

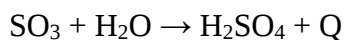
Сера образует 2 кислотных оксида: SO_2 – сернистый газ и SO_3 – серный ангидрид. При растворении SO_2 в воде образуются существующие только в растворах двухосновная сернистая кислота, соли этой кислоты получены в индивидуальном виде



При кипячении насыщенных растворов сульфитов с порошкообразной серой образуются тиосульфаты, являющиеся универсальным антидотом.



SO_3 представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления в зависимости от модификации от +17 до +62°C. При растворении в воде образуется серная кислота (H_2SO_4), процесс сопровождается большим выделением теплоты.



Многие сульфаты находят применение в медицине:

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – глауберова соль;

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – горькая соль;

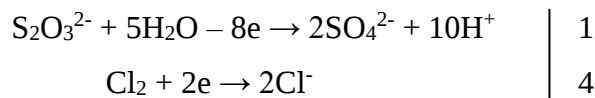
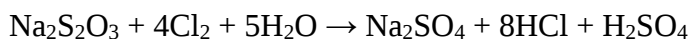
BaSO_4 – контрастное вещество при рентгене пищевода и желудка, так как хорошо поглощает рентгеновское излучение;

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс;

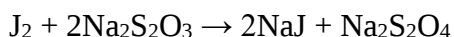
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – тиосульфат натрия.

Исходя из структурной формулы видно, что один атом серы имеет степень окисления +4, другой 0, поэтому $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ способен проявлять как восстановительные

(наиболее характерны), так и окислительные свойства. При отравлении хлором необходимо выпить раствор тиосульфата.



При взаимодействии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с йодом окисление протекает до тетрагидратов, реакция находит широкое применение в иодометрии для определения содержания окислителей (Cl_2 , H_2O_2) в различных системах.



Титрование ведут в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски.

Тиосульфат натрия также находит широкое применение при обработке рентгеновских снимков, кино- и фотопленки (способен растворять эмульсию AgBr):



8.8 Галогены

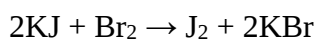
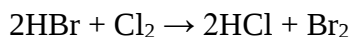
Занимают главную подгруппу седьмой группы, включают следующие элементы: F, Cl, Br, I.

Строение внешнего энергетического уровня:

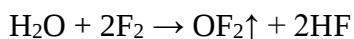


У всех атомов, кроме фтора, на внешнем уровне имеется свободный подуровень, на который в возбужденном состоянии переходят электроны с s- и p-подуровней. При этом количество число не спаренных электронов может быть 1, 3, 5, 7. Соответственно степени окисления могут быть от -1 до +7. У фтора отсутствует d-подуровень – переход электронов невозможен, кроме того у фтора наибольшая электроотрицательность, поэтому фтор в соединениях проявляет единственную степень окисления -1.

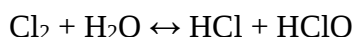
Молекулы простых веществ – двухатомны. Все галогены – типичные неметаллы с выраженными окислительными свойствами. С увеличением порядкового номера неметаллические свойства убывают, что проявляется в закономерном изменении физических свойств: F_2 – трудно сжижающийся газ; Cl_2 – легко сжижается, Br_2 – жидкость – кристаллическое вещество. В ряду $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ химическая активность убывает. Соответственно, более активный галоген способен вытеснять менее активный из галогенводородов и солей.



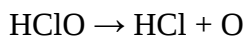
Все галогены – сильные окислители, F₂ настолько сильный, что образует соединения практически со всеми веществами (и получены соединения с гелием, неоном, аргоном). F₂ способен разлагать воду с образованием фторида кислорода:



Растворы Cl₂ и Br₂ в воде называются хлорной и бромной водой соответственно. В этих растворах галогены диспропорционируют с образованием смеси кислот, равновесие смещено в сторону исходных веществ.



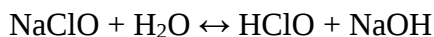
Бромная вода, имеющая красный цвет, широко используется в качестве реагента в органической химии. Cl₂ применяется для обеззараживания воды. Обеззараживающее действие хлора основано на образовании хлорноватистой кислоты*, которая обладает очень сильными окислительными свойствами, так как распадается с образованием атомарного кислорода – сильнейшего окислителя.



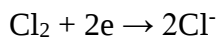
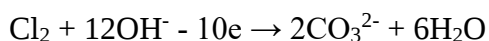
Взаимодействие хлора с растворами щелочей протекает в зависимости от температуры с образованием следующих продуктов:



NaClO применяется как обеззараживающее, так и отбеливающее средство. Эти свойства основаны на том, что при гидролизе данных солей образуется хлорноватистая кислота – сильнейший окислитель (см. выше).



При взаимодействии Cl₂ с горячими растворами щелочей образуются хлораты (в частности бертолетова соль)

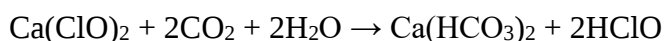


При выпаривании полученных растворов первым кристаллизуется KClO₃ как наименее растворимая соль (применяется при производстве спичек, пороха, фейерверка).

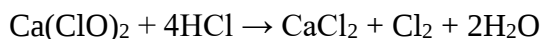
При пропускании Cl₂ через суспензию извести образуется смесь хлоридов и гипохлоритов кальция; данная смесь называется хлорной известью (хлорка)



Часто хлорную известь выражают в виде смешанной соли, приписывая ей формулу Ca(Cl)-O-Cl. Хлорная известь применяется как отбеливающее и дезинфицирующее средство. Благодаря образованию при контакте с воздухом хлорноватистой кислоты HClO – сильнейшего окислителя.



Если среда кислая, с которой контактирует хлорная известь, то образуется молекулярный хлор («активный хлор»), который также является очень сильным окислителем



Известны следующие кислородные кислоты хлора:

HClO – хлорноватистая

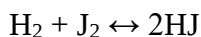
HClO_2 – хлористая

HClO_3 – хлорноватая

HClO_4 – хлорная (единственная кислота, существующая в индивидуальном виде)

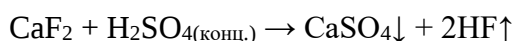
С увеличением степени окисления хлора в кислородных кислотах силы кислот возрастают (HClO , HClO_2 – слабые кислоты; HClO_3 , HClO_4 – сильные); HClO – самый сильный окислитель.

Все галогены образуют галогеноводороды, представляющие собой бесцветные газы с резким запахом. Все галогеноводороды могут быть получены прямым синтезом из простых веществ, реакция с йодом обратима.

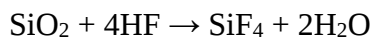


Все галогеноводороды очень хорошо растворимы в воде. Например, HCl при нормальных условиях в одном объеме воды растворяется до 500 объемов галогеноводорода. Растворы галогеноводородов – все сильные кислоты (кроме HF – средней силы).

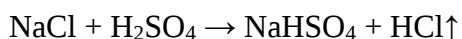
HF (плавиковая кислота) получают, действуя на плавиковый шпат CaF_2 концентрированной H_2SO_4 при нагревании.



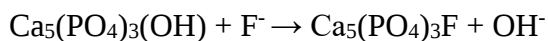
Отличительная особенность плавиковой кислоты в ее способности растворять стекло, поэтому ее хранят в полимерной посуде.



HCl в лабораторных условиях получают действием на кристаллическую поваренную соль концентрированной H_2SO_4 .

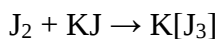


В состав живых тканей галогены входят в виде различных соединений, но во всех степень окисления равна -1. Бром и хлор присутствуют в организме в виде гидратированных ионов Cl^- и Br^- . F, J входят в состав нерастворимых биосубстратов. В частности, соединения фтора являются компонентами костной ткани, ногтей, зубов. Фторид-ионы замещают в гидроксоапатите гидроксидные группы, образуя фторапатит, который защищает эмаль зубов.



Оптимальная концентрация фторид-ионов в питьевой воде 0,7-1,3 мг/л.

HCl как компонент желудочного сока играет важную роль в пищеварении, в частности при гидролизе (расщеплении) белков. Массовая доля $w(\text{HCl}) = 0,3$. Спиртовые растворы йода в КJ используются как обеззараживающее средство.



8.9 Металлы

10 металлов: Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo – ионы которых жизненно необходимы организму, называются металлами жизни. Na, K, Ca, Mg – s-элементы, остальные – d-элементы.

Натрий. Калий.

В организме взрослого человека содержание катионов Na^+ составляет 100г, K^+ – 140г; в сутки с пищей поступает натрия – 8-12г, калия – 2-6г.

Концентрация K^+ внутри клетки примерно в 35 раз выше, чем вне ее, а концентрация Na^+ наоборот – во внеклеточной жизни приблизительно в 15 раз больше, чем внутри клетки.

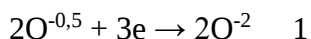
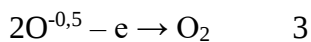
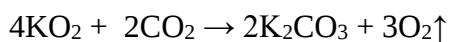
Катионы Na^+ являются основными однозарядными ионами плазмы крови, лимфы, любой межтканевой жидкости. Основная роль – поддержание определенного осмотического давления; удержание воды в тканях (15г NaCl задерживает в организме до 2л воды); совместно с анионами HCO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- и анионами органических кислот катионы Na^+ способствуют поддержанию кислотно-основного равновесия; вместе с ионами K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- участвуют в процессах передачи нервных импульсов. Роль катионов K^+ – прежде всего обеспечение осмотического давления внутри клетки; активация ферментативных систем для синтеза белка. Катионы Na^+ и K^+ входят в состав буферных систем.

В медицинской практике широко используется:

- 1.Изотонический раствор NaCl (0,9% или 0,15 моль/л) используется для растворения и разбавления инъекционных препаратов, а также как самый простой кровезаменитель;
- 2.Гипертонические растворы NaCl (3%,5%,10%) вследствие высокого осмотического давления обезвоживают клетки и способствуют плазмолизу бактерий, применяются наружно при промывке ран, обширных ожогах;
- 3.Пищевая сода (NaHCO_3). Ее растворы обладают антибактериальными свойствами. Применяются для понижения кислотности желудочно-кишечного сока, для ингаляции, полоскании полости рта и глаз;
- 4.Глауберова соль ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) применяют как слабительное

KCl применяют при пониженном содержании калия в организме, который возникает в организме при рвоте, поносе, длительном применении мочегонных средств;

5. Na_2O_2 и KO_2 – пероксид натрия и надпероксид калия. Применяют для регенерации воздуха в замкнутых помещениях;



Магний. Кальций

В организме взрослого человека магний 20г, кальция 1000г, половина магния и 99% кальция находится в костных тканях, остальное в мягких тканях. Суточная потребность в магнии 0,3г, в кальции – 1г; у женщин в период беременности потребность кальция возрастает в 3-4 раза.

Основная масса магния содержится в виде ионов (60-65%); приблизительно 30% связано с белками; 10-15% входит в состав комплексных соединений с нуклеотидами. Ионы магния подавляют центры регуляции дыхания и кровеносных сосудов, вызывая понижения артериального давления; способствует выведению холестерина; усиливает перистальтику кишечника и секрецию желчи.

Кальций входит в основном в состав костной ткани в виде гидроксоапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Костная ткань обеспечивает поддержание концентрации Ca^{2+} в биологических жидкостях на определенном уровне, выполняя роль кальциевого буфера. В медицинской практике используют сжигеную магнезию MgO ; белая магнезия $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; мел CaCO_3 – все вещества используются в качестве антацидных средств для понижения кислотности желудочного сока; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – горькая соль, применяется в качестве слабительного и желчегонного средства; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – хлористый кальций, противовоспалительное и антиаллергическое средство, а также применяют для улучшения свертываемости крови при переломе костей и ревматизме; гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для фиксации костей при переломах.

$$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

