

А. К. Брель, С. В. Лисина,  
Е. А. Клочкова, С. В. Трemasова

# ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ. ОБЩАЯ ХИМИЯ

*Часть 1*

*Учебное пособие*



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
МИНИСТЕРСТВА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**А. К. Брель, С. В. Лисина, Е. А. Ключкова, С. В. Трemasова**

# **ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

## **Общая химия**

### **Часть 1**

*Учебное пособие*



Издательство  
ВолГМУ  
Волгоград  
2022

УДК 577.1(075)

ББК 24

X46

Все права на размножение и распространение в любой форме остаются за разработчиком.  
Нелегальное копирование и использование данного издания запрещено.

**Рецензенты:**

доцент кафедры «Органическая химия ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» Минобрнауки России кандидат химических наук **Е. С. Титова**;  
доцент кафедры фармацевтической и токсикологической химии ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации кандидат фармацевтических наук **Г. Н. Солодунова**

***Издано в авторской редакции***

Компьютерная верстка **М. Н. Манохиной**  
Дизайн обложки **С. Е. Акимовой**

Печатается по решению Редакционно-издательского совета ВолгГМУ  
(протокол № 4 от 27.05.2021 г.)

**Химия** биогенных элементов. Общая химия. Часть 1 : учебное пособие / А. К. Брель, С. В. Лисина, Е. А. Ключкова, С. В. Тремасова. – Волгоград : Изд-во ВолгГМУ, 2022. – 117 с.

Учебное пособие является составной частью учебно-методического комплекса по дисциплине «Химия биогенных элементов», модуль 1 «Общая химия», и предназначено для подготовки студентов, обучающихся по специальности 33.05.01 «Фармация» (уровень специалитета), к занятиям семинарского типа. В учебном пособии приводятся указания к выполнению практической части занятия (лабораторной работы), учебные таблицы, а также черно-белые иллюстрации, поясняющие процессы, протекающие в природе и в живых организмах.

Дата подписания к использованию: 24.02 2022

Уч.-изд. л. 10,95.

Волгоградский государственный медицинский университет  
400131 Волгоград, пл. Павших борцов, 1. <http://www.volgmed.ru>  
Издательство ВолгГМУ  
400006 Волгоград, ул. Дзержинского, 45.  
[izdatelstvo@volgmed.ru](mailto:izdatelstvo@volgmed.ru)

© Волгоградский государственный медицинский университет, 2022.  
© Издательство ВолгГМУ, редакционно-издательское оформление, 2022.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1. РАСТВОРЫ. ЭКВИВАЛЕНТ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА .....	6
2. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ .....	13
3. pH и pOH. ГИДРОЛИЗ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ .....	22
4. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ .....	41
5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ .....	63
6. СТРОЕНИЕ АТОМА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ .....	73
7. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ .....	99
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА .....	117

## ВВЕДЕНИЕ

В учебном пособии отражены разделы программы дисциплины «Химия биогенных элементов», модуль 1 «Общая химия» для студентов, обучающихся по специальности 33.05.01 «Фармация» (уровень специалитета). Для каждой изучаемой темы предлагаются вопросы и задачи для самостоятельной работы, а также экспериментальная часть (лабораторная работа). При подготовке к занятиям студент должен проработать изучаемую тему, затем необходимо ответить на теоретические вопросы для самопроверки и решить предлагаемые задачи.

При изучении дисциплины «Химия биогенных элементов» очень большое значение имеет лабораторный практикум. Правильно поставленный эксперимент позволяет проследить закономерности химических процессов, исследовать влияние различных факторов на то или другое явление, запомнить свойства веществ, а также способствует выработке методологии химического мышления. В отчете по лабораторной работе приводятся название темы, номер и название опыта, все реакции записываются в ионной и молекулярной формах, если имеется прибор, зарисовывается схема прибора. В конце каждого опыта делается вывод. В конце занятия отчет подписывается преподавателем.

Важным при организации работы и освоения компетенций дисциплины «Химия биогенных элементов» является соблюдение принципа индивидуального задания. Внеаудиторная самостоятельная работа студентов включает подготовку рефератов. Студент при его подготовке должен испытывать необходимость обращения к учебнику, справочному материалу, таблицам с константами и проявлять творческую активность в достижении поставленной цели.

Все эти подходы служат платформой освоения основных компетенций (УК-1, ОПК-1, ПК-4) и решения основных задач дисциплины:

- изучить основы современной химической науки: квантово-механических представлений о строении атомов, молекул и химической связи; строении вещества и зависимости между строением и химическими свойствами вещества; периодического закона элементов Д. И. Менделеева; основных закономерностей протекания химических реакций; современной классификации и номенклатуры неорганических соединений; свойств важнейших элементов и их соединений
- развить компетенции по развитию способности к абстрактному мышлению, анализу, синтезу;
- развить компетенции саморазвития, самореализации, самообразования, использования творческого потенциала;
- развить компетенции готовности к медицинскому применению лекарственных препаратов и иных веществ и их комбинаций при решении профессиональных задач.

# 1. РАСТВОРЫ. ЭКВИВАЛЕНТ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА

## Растворы и теории растворов

**Раствор** – гомогенная (однородная) смесь, образованная не менее чем двумя компонентами, один из которых называется растворителем, а другой растворимым веществом, это также система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов и находящаяся в состоянии химического равновесия. Каждый из компонентов распределён в массе другого в виде молекул, атомов или ионов.

**Растворитель** – компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора. В случае же растворов, образующихся при смешении газа с газом, жидкости с жидкостью, твёрдого вещества с твёрдым, растворителем считается компонент, количество которого в растворе преобладает. Все остальные компоненты будут являться растворёнными соединениями, хотя деление это условное.

Раствор может иметь любое агрегатное состояние. По агрегатному состоянию различают газообразные, жидкие и твёрдые растворы. Твёрдые растворы широко используются в технике (сталь – раствор углерода в железе) и встречаются в виде различных минералов (рубин – раствор оксида хрома (III) в корунде  $Al_2O_3$ ). В минералогии твёрдые растворы называют изоморфными смесями. Примером газообразного раствора может служить воздух. Газообразные растворы обычно называют газовыми смесями. Однако, чаще всего термин «растворы» относится к жидким системам.

Относительное содержание компонента в растворе характеризуется его концентрацией. Растворы с большой концентрацией растворённого вещества называются концентрированными, с малой – разбавленными.

При определенных условиях (температуре, давлении) растворение одного компонента в другом ограничено. Поэтому различают ненасыщенные, насыщенные и пересыщенные растворы.

Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой, является насыщенным.

Содержание вещества в насыщенном растворе называется растворимостью этого вещества. Обычно растворимость выражают массой растворённого вещества в 100 г воды при 20°C. Величина растворимости характеризует равновесие между двумя фазами, поэтому на неё влияют все факторы, смещающие это равновесие (в соответствии с принципом Ле Шателье). По значению

растворимости различают вещества: хорошо растворимые (KBr, NaCl), мало-растворимые ( $\text{CaSO}_4$ ) и практически нерастворимые ( $\text{PbS}$ ).

Раствор с концентрацией растворенного вещества меньше его растворимости называется ненасыщенным.

Если концентрация растворенного вещества превышает его растворимость, раствор называется пересыщенным. Пересыщенные растворы образуются при охлаждении или испарении растворителя, неустойчивы и при внесении затравки или перемешивании выделяют избыток компонента.

Классификация растворов может быть основана и на других признаках. В зависимости от природы растворителя различают водные и неводные растворы; в зависимости от pH среды – кислые, нейтральные и щелочные (основные) и т.д.

Растворение одного вещества в другом является сложным физико-химическим процессом, сопровождающимся изменением энтропии и энтальпии системы. Механизм образования растворов и их свойства объясняет Теория растворов. Исторически сложились две теории растворов – физическая и химическая.

Физическая теория растворов рассматривает процесс растворения как распределение частиц растворенного вещества между частицами растворителя без какого-либо взаимодействия между ними. Движущей силой такого процесса является увеличение энтропии системы. Тепловые эффекты и контракцию (уменьшение объема раствора) при растворении теория не объясняет.

Химическая теория, основоположником которой был Д.И.Менделеев, рассматривает процесс растворения как сложный физико-химический процесс разрушения связей в исходных веществах и образования новых связей между растворителем и растворяемым веществом. Это объясняет тепловые эффекты и изменение объема системы при растворении. Как и любой другой процесс, растворение самопроизвольно протекает при  $\Delta G < 0$ , т.е. когда энергия новых связей компенсирует разрыв старых. Современная термодинамика растворов основана на синтезе этих двух подходов.

Таким образом, растворы занимают промежуточное положение между физическими смесями и химическими соединениями. Как физические смеси они имеют переменный состав, сохраняют свойства отдельных компонентов и возможность разделения их физическими методами. Сходство растворов с химическими соединениями проявляется в их однородности, тепловых эффектах при растворении, образовании гидратов ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), кристаллогидратов ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), в явлении контракции.

Рассмотрим процесс растворения твердого (кристаллического полярного) вещества в воде. Растворение вещества сопровождается как разрушением его кристаллической решетки (затрата энергии,  $\Delta H_{\text{кр.}} > 0$ ), так и взаимодействием

образующихся частиц с молекулами воды (процесс гидратации, выделение энергии,  $\Delta H_{\text{гидр.}} < 0$ ). Если  $\Delta H_{\text{кр.}} > \Delta H_{\text{гидр.}}$ , то суммарная энтальпия процесса растворения  $\Delta H_{\text{раств.}} > 0$ , процесс эндотермический, раствор охлаждается. Так растворяются большинство веществ:  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и пр. Если  $\Delta H_{\text{кр.}} < \Delta H_{\text{гидр.}}$ , то  $\Delta H_{\text{раств.}} < 0$ , процесс экзотермический, раствор нагревается. Так растворяются  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и пр. Иногда  $\Delta H_{\text{раств.}} \approx 0$  и температура раствора почти не меняется (так происходит в случае растворения  $\text{NaCl}$ ). Растворение газов сопровождается только гидратацией, т.е. является экзотермическим ( $\Delta H_{\text{раств.}} < 0$ ).

Растворы как равновесные системы подчиняются принципу Ле-Шателье: при повышении температуры растворимость большинства твердых веществ (для которых  $\Delta H_{\text{раств.}} > 0$ ) увеличивается, а растворимость газов понижается (для газов  $\Delta H_{\text{раств.}} < 0$ ). Увеличить растворимость газов можно повышением давления.

При оценке возможности растворимости различных веществ в растворителях следует пользоваться эмпирическим правилом «подобное растворяется в подобном»: полярные вещества (соли, гидроксиды, кислоты) хорошо растворяются в полярных растворителях (вода, спирт), а неполярные (парафин) – в неполярных (бензин).

## Химический эквивалент. Закон эквивалентов

**Химическим эквивалентом** называют реальную или условную частицу вещества  $X$ , которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции – одному электрону

Фактор эквивалентности  $f_{\text{экв}}(X)$  – число, обозначающее какая доля реальной частицы вещества  $X$  эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.  $f_{\text{экв}}(X) = 1/z$

Молярная масса эквивалента (размерность г/моль) – равна массе вещества, эквивалентной 1 молю водорода или 1 молю электронов в химической реакции.

Молярная масса эквивалента равна молярной массе вещества умноженной на фактор эквивалентности:  $M(1/z X) = M(X) \cdot f_{\text{экв}}(X) = M(X) / z$

$$M\left(\frac{1}{z} \text{кислоты}\right) = \frac{M(\text{кислоты})}{\text{основность кислоты}},$$

$$M\left(\frac{1}{z} \text{основания}\right) = \frac{M(\text{основания})}{\text{кислотность основания}},$$



$$M\left(\frac{1}{z} \text{ соли}\right) = \frac{M(\text{соли})}{\text{число атомов Me} \cdot \text{степень окисления Me}},$$

$$M\left(\frac{1}{z} \text{ оксида}\right) = \frac{M(\text{оксида})}{\text{число атомов эл-та} \cdot \text{степень окисления эл-та}}$$

**Закон эквивалентов:** во всех химических реакциях взаимодействие различных веществ друг с другом происходит в соответствии с их эквивалентами, независимо от того, являются ли эти вещества простыми или сложными.

$$\frac{m_1}{M\left(\frac{1}{z} X_1\right)} = \frac{m_2}{M\left(\frac{1}{z} X_2\right)} \quad \text{или} \quad C_N \times V_1 = C_{N_2} \times V_2$$

Отношение  $\frac{m}{M\left(\frac{1}{z} X\right)} = n\left(\frac{1}{z} X\right)$ , где  $n(1/zX)$  – количество моль-эквивалентов реагирующих веществ.

В то же время  $n_{\text{экв}}$  можно рассчитать исходя из формулы:  $C_N = \frac{n\left(\frac{1}{z} X\right)}{V}$ , где  $C_N$  – молярная концентрация эквивалента и тогда:  $n_{\text{экв}} = C_N \cdot V$ .

## Способы выражения состава раствора

Концентрация раствора – величина, измеряемая количеством растворенного вещества, содержащегося в определенной массе или объеме растворителя (табл. 1)

$$\varpi(X_1) \cdot m_1 = \varpi(X_2) \cdot m_2$$

Приготовление растворов:  $C(X_1) \cdot V_1 = C(X_2) \cdot V_2$

$$C_N(X_1) \cdot V_1 = C_N(X_2) \cdot V_2$$

Обозначения:  $m(X)$  – масса растворенного вещества  $X$ , г;  $M(X)$  – молярная масса растворенного вещества  $X$ , г/мол;  $V(\text{р-ра})$  – объем раствора, л;  $m(\text{р-ля})$  – масса растворителя, кг;  $n_1$  и  $n_2$  – соответственно количество моль растворителя и растворенного вещества  $X$ ;  $n(1/zX)$  – количество моль-эквивалентов растворенного вещества  $X$ ;  $n(X)$  – количество моль растворенного вещества  $X$ .

Таблица 1

### Способы выражения состава раствора

Способ выражения	Определение	Формула*	Единица измерения
1. Массовая доля, процентная концентрация	Отношение массы растворённого вещества к общей массе раствора $m(p\text{-}pa)$	$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(p\text{-}pa)} \cdot 100\%$	Доли, %
2. Молярная доля, молярная доля	Отношение числа молей растворённого вещества ( $n_2$ ) к общему числу молей ( $n_1 + n_2$ )	$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot 100$	Доли, %
3. Молярная концентрация, молярность	Отношение числа молей растворённого вещества ( $n_2$ ) к объёму раствора ( $V$ ) в литрах	$C(X) = \frac{n(X)}{V_{p\text{-}pa}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{p\text{-}pa}},$ $C(X) = \frac{10 \cdot \omega(X) \cdot \rho}{M(X)}$	моль/л (М)
4. Моляльная концентрация, моляльность	Отношение числа молей растворённого вещества ( $n_2$ ) к массе растворителя ( $m_1$ ) в кг.	$b(X) = \frac{n(X)}{m_{p\text{-}ля}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m_{p\text{-}ля}}$	моль/кг (m)
5. Нормальная концентрация, молярная концентрация эквивалента, эквивалентная концентрация, нормальность	Отношение числа эквивалентов растворённого вещества $n(1/zX)$ к объёму раствора в литрах $V$ .	$C(1/zX) = \frac{n(1/zX)}{V_{p\text{-}pa}} = \frac{m(X)}{M(1/zX) \cdot V_{p\text{-}pa}},$ $C_N(X) = \frac{z \cdot m(X)}{M(X) \cdot V_{p\text{-}pa}},$ $C_N(X) = \frac{10 \cdot \omega(X) \cdot \rho}{M(1/zX)},$ $C_N(X) = z \cdot C(X)$	моль-экв/л (н, N)
6. Титрованная концентрация, титр	Отношение массы растворённого вещества к объёму раствора $V$ в мл.	$T = \frac{C_N \cdot M(1/zX)}{1000}$ $T = \frac{m(X)}{V}$	г/мл

### Задачи для самостоятельного решения

1. Определите молярную массу эквивалента металла в следующих соединениях:  $Mn_2O_7$ ,  $Mg_2P_2O_7$ ,  $Cu_2O_3$ ,  $Ba(OH)_2$ ,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Ag_2O$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ .

2. При нагревании 20,06-г металла было получено 21,66-г оксида. Найдите эквивалентную массу металла, если молярная масса эквивалента кислорода равна 8г/моль.

3. При пропускании сероводорода через раствор, содержащий 2,98 г хлорида некоторого одновалентного металла, образуется 2,2 г его сульфида. Вычислите молярную массу эквивалента металла.

4. На осаждение хлора, содержащегося в 0,667 г соли, израсходовано 1,088 г  $\text{AgNO}_3$ . Вычислите молярную массу эквивалента соли.

5. При хроническом гастрите язвенной болезни желудка иногда назначают в качестве противовоспалительного средства внутрь 0,05 % раствор  $\text{AgNO}_3$  по 15 мл. Какая масса ионов серебра содержится в дозе объемом 15 мл ( $\rho = 1 \text{ г/мл}$ )?

6. При отравлениях белым фосфором, принятым внутрь, назначают 0,5 г сульфата меди в 100 г теплой воды. Какую массу (г) медного купороса необходимо взять, чтобы массовая доля сульфата меди была равна 0,5%?

## Лабораторная работа

### «Приготовление раствора медного купороса»

#### Работа 1. Приготовление 0,5н раствора $\text{CuSO}_4$ из $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Вычислите, какое количество  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  необходимо для приготовления 250 мл 0,5н раствора, рассчитанного на безводную соль.

Взвесьте это количество соли в предварительно взвешенное часовое стекло. Высыпьте навеску через воронку в мерную колбу на 250 мл и тщательно смойте из промывалки часовое стекло над воронкой. Воронку также тщательно обмойте из промывалки дистиллированной водой. Навеску растворите в небольшом количестве воды, затем долейте колбу до черты, закройте пробкой и хорошенько перемешайте. Определите ареометром с помощью руководителя плотность полученного раствора.

Рассчитайте:

а) массовую долю (%)  $\text{CuSO}_4$  в приготовленном растворе, найдите плотность по таблице (теоретическая величина), сравните с экспериментальным значением;

$\omega(\text{CuSO}_4)$ , %	1	2	4	6	8	10
Плотность, $\text{кг/м}^3$	1009	1019	1040	1062	1084	1107

б) молярность полученного раствора;

в) Сделайте рисунки: мерной колбы (рисунок должен показать правила отсчета), ареометра (как показано на рис 1.1).

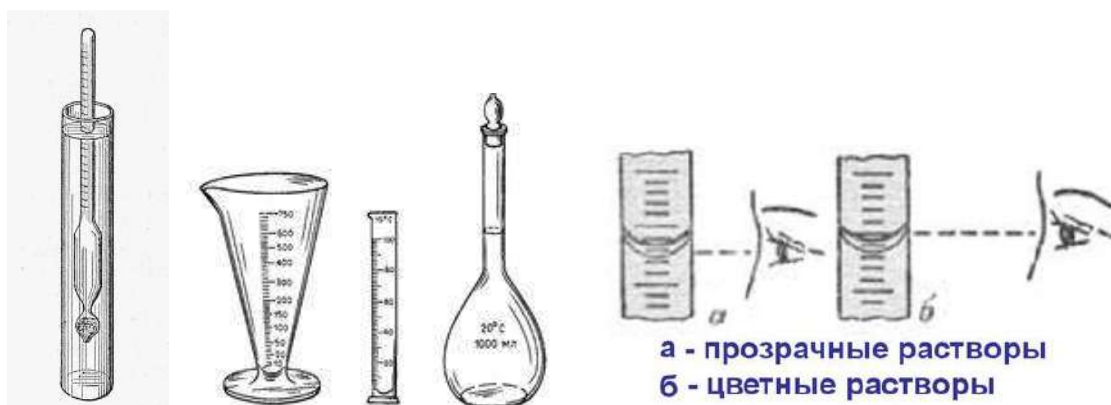


Рис. 1.1. Ареометр и мерная химическая посуда

Результаты опыта сведите в таблицу:

№	Вид определения	Данные опыта
1	Объем заданного раствора	
2	Нормальность заданного раствора	
3	Весовое количество $\text{CuSO}_4$ для приготовления заданного раствора	
4	Весовое количество $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для приготовления заданного раствора	
5	Плотность заданного раствора из опыта	
6	Плотность раствора по таблице	
7	Массовая доля $\text{CuSO}_4$ в заданном растворе	
8	Молярность заданного раствора	

**Работа 2.** Разбавление 0,5 н раствора сульфата меди до 0,1 н раствора.

Рассчитайте, сколько воды нужно прилить к 50мл полученного раствора для разбавления его до 0,1 н.

Ополосните бюретку на 50 мл небольшим количеством приготовленного раствора и наполните ее последним. Вылейте 50 мл полученного раствора в коническую колбу и разбавьте его вычисленным вами количеством воды, отмерив последнюю с помощью бюретки. Дайте для проверки разбавленный раствор преподавателю. Рассчитайте молярность разбавленного раствора.

Полученные данные сведите в таблицу:

№	Вид определения	Данные опыта
1	Объем 0,5н раствора $\text{CuSO}_4$ , взятого для разбавления	
2	Объем воды, прибавленный для разбавления	
3	Плотность разбавленного раствора из опыта	
4	Плотность раствора по таблице	
5	Молярность разбавленного раствора	



## 2. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Растворы представляют для биологии, физиологии и медицины особый интерес, так как все важные биологические системы (цитоплазма, кровь, лимфа, слюна, моча, пот и др.) являются водными растворами солей белков, углеводов, липидов. Усвоение пищи, транспорт метаболитов, большинство биологических реакций в живых организмах протекают в растворах.

У растворов имеется ряд свойств, называемые **коллигативными**, которые не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от количества частиц. Для бесконечно разбавленных растворов, состояние которых близко к состоянию идеальных, такими свойствами является осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, скорость диффузии. Изучение коллигативных свойств разбавленных растворов служит одним из наиболее распространенных способов, определения молярной массы растворенного вещества, а так же его степени диссоциации или показателя ассоциации.

### Давление насыщенного пара растворителя над раствором

Если в замкнутый сосуд поместить чистый растворитель, например воду, то в этой системе будет протекать два процесса: испарение молекул воды с поверхности жидкости и обратный процесс – конденсация молекул из газовой фазы на поверхности жидкости. Через некоторое время в системе установится динамическое равновесие ( $\Delta G = 0$ ), т.е. такое состояние системы, когда число частиц, испаряющихся с поверхности жидкости за единицу времени, равно числу частиц, переходящих в жидкость из газовой среды.

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называют насыщенным. Давление такого пара  $p^0$  называют давлением или упругостью насыщенного пара чистого растворителя. При данной температуре давление насыщенного пара чистого растворителя – величина постоянная и является термодинамической характеристикой растворителя. При повышении температуры давление насыщенного пара над растворителем возрастает в соответствии с принципом Ле Шателье, так как растворение – процесс эндотермический ( $\Delta H_{\text{исп.}} > 0$ ).

Каково будет давление насыщенного пара, если в летучий растворитель (вода, спирт) внести не летучее растворимое вещество (NaCl, сахара и т.д.)?

Концентрация растворителя в образовавшемся растворе, уменьшится число частиц растворителя, переходящих в газовую фазу.

Поэтому давление насыщенного пара над растворителем нелетучего вещества должно стать меньше, чем над чистым растворителем: чем концентрированнее раствор, тем ниже давление пара растворителя над раствором.

**Закон Рауля:** Давление пара раствора, содержащего нелетучее вещество, прямо пропорционально молярной доле растворителя:

$$p = K_p \cdot x(X_1) \text{ где: } p - \text{давление пара над раствором, Па; } K_p - \text{константа}$$

Рауля, Па;  $x(X_1)$  – молярная доля растворителя  $x_1$ , равная  $\frac{n(X_1)}{n(X_1)+n(X_2)}$ , где:

$n(X_1)$  – количество вещества растворителя, моль;  $n(X_2)$  – количество растворенного вещества, моль.

При  $x(X_1) = 1$  коэффициент пропорциональности  $K_p$  численно равен давлению чистого пара растворителя  $p^0$  и равенство принимает вид:  $p = p^0 \cdot x(X_1)$ .

С другой стороны,  $x(X_1) = 1 - x(X_2)$ , где:  $x(X_2)$  – молярная доля растворенного вещества  $X_2$ . Из этого следует, что  $\frac{p^0 - p}{p^0} = x(X_2)$ , где:  $p^0$  – давление пара

над растворителем, Па;  $p$  – давление пара растворителя над раствором не летучего вещества, Па;  $p^0 - p$  – абсолютное понижение давления пара над раствором, Па;  $\frac{p^0 - p}{p^0}$  – относительное понижение давления пара над раствором, Па.

Данное уравнение отражает другую, более часто применяемую формулировку закона Рауля: Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего электролита равно молярной доле растворенного вещества.

Для растворов электролитов необходимо учитывать изотонический коэффициент Вант-Гофа ( $i$ ), т.е.:  $\frac{p^0 - p}{p^0} = i \cdot x(X_2)$ .

Закон Рауля точно соблюдается только для идеальных растворов и приближенно для разбавленных реальных растворов: чем разбавленнее раствор, тем больше он приближается к идеальному.

Прямыми следствиями понижения давления пара над раствором является изменение температуры замерзания и кипения растворов.

## Температура кристаллизации и температура кипения раствора

Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трех разных агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Между этими состояниями наблюдаются сложные фазовые равновесия, которые включают взаимные обратимые превращения: плавление и замерзание, испарение и конденсацию, сублимацию и конденсацию.



Положение этих фазовых равновесий зависит от температуры и внешнего давления. Переходы жидкости в другие фазовые состояния – газообразное и твердое – характеризуется соответственно температурами кипения и замерзания.

Кипение представляет собой фазовый переход, при котором происходит превращение жидкости в пар, при чем пузырьки пара образуются во всем объеме жидкости.

Температурой кипения жидкости называют ту температуру, при которой давление насыщенного пара над раствором равно внешнему.

При этой температуре и соответствующем ей давлении насыщенного пара устанавливается равновесие между жидкой и газообразной фазами (скорость испарения равна скорости обратного процесса – конденсации) и обе эти фазы могут существовать в течение длительного времени. Если жидкость – индивидуальное вещество и внешнее давление не меняется, то кипение ее в открытом сосуде происходит при постоянной температуре до тех пор, пока полностью не исчезнет жидкая фаза. Температура, при которой данная жидкость кипит в условиях давления 101,3 кПа, называют нормальной температурой кипения.

Замерзание (затвердевание) представляет собой фазовый переход, при котором происходит превращение жидкости в твердое вещество, частицы которого (кристаллы) образуются во всем объеме жидкости.

Температурой замерзания (кристаллизации) называют ту температуру, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно давлению насыщенного пара над выпадающими из нее кристаллами твердой фазы.

При этой температуре и соответствующем ей давлении насыщенного пара устанавливается равновесие между жидкой и твердой фазами (скорость кристаллизации равна скорости плавления) и обе эти фазы могут существовать в течение длительного времени.

Если жидкость – индивидуальное вещество и внешнее давление остается постоянным, то при ее охлаждении температура будет оставаться постоянной, соответствующей температуре замерзания, до тех пор, пока не произойдет полное затвердевание.

Изучая замерзание и кипение растворов, Рауль установил: **повышение температуры кипения  $\Delta T_K$  и понижение температуры замерзания  $\Delta T_3$  разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально моляльной концентрации раствора** (в разбавленных растворах допускается использование молярной концентрации):

$$\Delta T_K = E \cdot b(X) \text{ и } \Delta T_3 = K \cdot b(X)$$

Где  $b(X)$  – моляльная концентрация,  $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$ ;  $E$  и  $K$  – эбуллиоскопическая и криоскопическая константы,  $\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Физический смысл констант  $E$  и  $K$  становится ясен, если принять  $b(X) = 1$  моль/кг. Тогда  $E = \Delta T_K$ , а  $K = \Delta T_3$ , иначе говоря, эбуллиоскопическая константа численно равна повышению температуры кипения одномоляльного раствора, а константа криоскопическая – понижению температуры замерзания одномоляльного раствора.

Эбуллиоскопические и криоскопические константы зависят только от природы растворителя, и не зависят от природы растворенного вещества (идеальные растворы).

Если растворение вещества в некотором растворителе связано с диссоциацией или ассоциацией молекул этого вещества, то эбуллиоскопическая и криоскопическая константы, температуры кипения и замерзания для некоторых растворителей в формулы для расчета повышения температуры кипения и понижения точки замерзания должен быть введен в качестве множителя изотонический коэффициент Вант-Гоффа,  $i$ :  $\Delta T_K = i \cdot E \cdot b(x)$  и  $\Delta T_3 = i \cdot K \cdot b(x)$ .

Измерение температур кипения и замерзания растворов лежит в основе эбуллиоскопического и криоскопического методов определения молярных масс веществ (эбулиометрии и криометрии).



Молярные массы (кг/моль) растворённых веществ-неэлектролитов могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$M = \frac{E \cdot m_{\text{р.в.}}}{\Delta T_{\text{к}} \cdot m_{\text{р-ля}}} \text{ и } M = \frac{K \cdot m_{\text{р.в.}}}{\Delta T_{\text{з}} \cdot m_{\text{р-ля}}};$$

где  $m_{\text{р.в.}}$  – масса растворенного вещества, г;  $m_{\text{р-ля}}$  – масса растворителя, г;  $\Delta T_{\text{з}}$  – понижение температуры замерзания и  $\Delta T_{\text{к}}$  – повышение температуры кипения (определённые экспериментально), К;

Методы эбулиоскопии и криометрии широко используются при физико-химическом изучении биологических объектов.

## Осмос и осмотическое давление

Представим стеклянный сосуд с водой (чистый растворитель), в который опускают конусовидный цилиндр, снабженный внизу полупроницаемой перегородкой (мембраной), через поры которой могут свободно проникать молекулы воды (или какого-либо другого растворителя), но не молекулы или ионы растворенного вещества. Мембраны различаются по составу, структуре, размеру пор, отношению к различным растворителям. Они могут быть животного (например, мочевого пузыря), растительного (оболочка клетки) и искусственного происхождения (пленки из целлофана). Некоторые из них проницаемы только для растворенного вещества, другие только для молекул растворителя. Наполним цилиндр водным раствором глюкозы так, чтобы уровни жидкости в сосуде и цилиндре совпадали.

Если бы полупроницаемой перегородки не было, то на основании II закона термодинамики (стремление к максимальной неупорядоченности и возрастанию энтропии) происходит выравнивание концентрации растворов в обеих частях прибора за счет диффузии молекул воды в цилиндр. Однако в данном случае диффузии молекул в сосуд препятствует полупроницаемая перегородка, и выравнивание концентраций осуществляется в одностороннем порядке, только за счет медленного перехода части молекул воды из сосуда в цилиндр, где концентрация растворенного вещества выше. Это происходит за счет осмоса.

**Осмосом** называют преимущественно одностороннее проникновение молекул растворителя через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией (рис. 2.1).

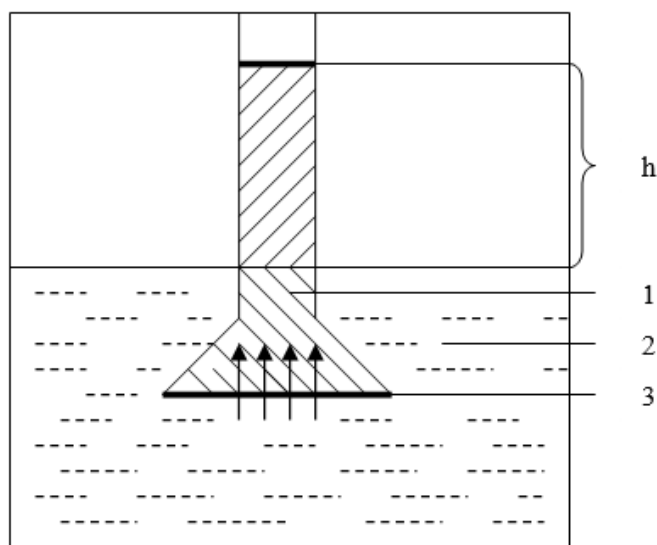
В результате осмоса объем раствора в цилиндре увеличивается, и уровень жидкости постепенно повышается. При этом создается препятствующее осмосу

дополнительное гидростатическое давление  $P_{\text{гидр.}}$  столба жидкости высотой  $h$ . При некоторой высоте  $h_{\text{max}}$  гидростатическое давление достигает такого значения, при котором осмос прекратится, т.е. наступит осмотическое равновесие.

Дополнительное гидростатическое давление столба жидкости можно рассчитывать по формуле:

$$P_{\text{гидр}} = \rho \cdot g \cdot h$$

где:  $P_{\text{гидр.}}$  – гидростатическое давление (дополнительное), н/м<sup>2</sup>;  $h$  – высота столба жидкости, м;  $\rho$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  – ускорение силы тяжести, равное 9,8 м/с<sup>2</sup>.



**Рис. 2.1.** Осмос в системе растворитель-раствор:

1 – водный раствор глюкозы; 2 – чистый растворитель; 3 – мембрана;  $h$  – высота

Гидростатическое давление столба жидкости при осмотическом определяет осмотическое давление раствора.

**Осмотическим давлением** называют величину, измеряемую минимальным гидравлическим давлением, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился.

Вант-Гофф предложил эмпирическое уравнение для расчёта осмотического давления разбавленных растворов неэлектролитов:

$$\pi = c(x) \cdot R \cdot T,$$

где:  $\pi$  – осмотическое давление, кПа;  $c(x)$  – молярная концентрация, моль/л;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ ;  $T$  – абсолютная температура, К.

Данное выражение аналогично уравнению Клапейрона – Менделеева для идеальных газов:  $pV=nRT$ , однако эти уравнения описывают разные процессы.

Таким образом, закон Вант-Гоффа показывает зависимость осмотического давления от концентрации и температуры.

Для электролитов необходимо учитывать, что в данных растворах происходит электролитическая диссоциация. Если учесть, что из  $N_0$  молекул растворённого вещества образуется  $N_1$  дочерних частиц, то в уравнение закона Вант-Гоффа для расчёта осмотического давления придётся ввести дополнительный множитель называемый изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа, который равен

$$i = 1 + \alpha \cdot (n - 1),$$

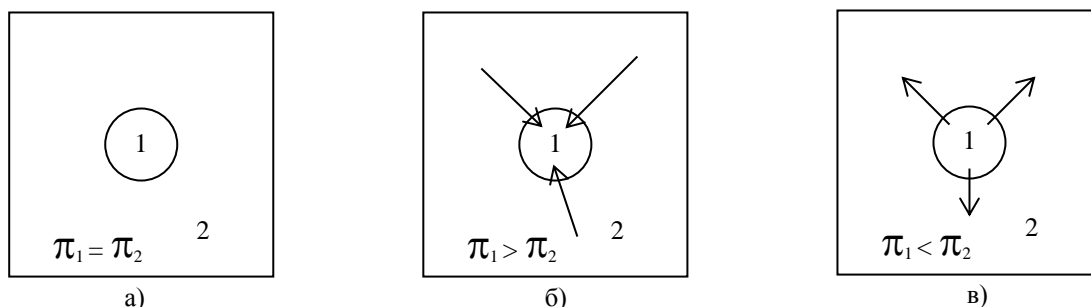
где  $n$  – число ионов (положительных и отрицательных), образующихся при диссоциации одного моля электролита;  $\alpha$  – степень диссоциации – отношение числа отдельных частиц (нормальных молекул, ионов, ассоциированных или более простых дочерних молекул)  $N_1$  к общему числу молекул растворённого вещества  $N_0$  в объёме раствора:  $\alpha = N_1 / N_0$ .

Таким образом, для расчета осмотического давления растворов электролитов пользуются следующим уравнением:  $\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$ .

## Роль осмоса и осмотического давления в биологических системах

Явление осмоса играет важную роль во многих химических и биологических системах. Благодаря осмосу регулируется поступление воды в клетки и межклеточные структуры. Упругость клеток (тургор), обеспечивающая эластичность тканей и сохранение определённой формы органов, обусловлена осмотическим давлением. Животные и растительные клетки имеют оболочки или поверхностный слой протоплазмы, обладающие свойствами полупроницаемых мембран. При помещении этих клеток в растворы с различной концентрацией наблюдается осмос.

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются **изотоническими**. Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим осмотическим давлением является гипертоническим по отношению ко второму, а второй – гипотоническим по отношению к первому.



**Рис. 2.2.** Изменения, происходящие с клеткой в растворах различной концентрации

При помещении клеток в изотонический раствор клетки сохраняют свой размер и нормально функционируют (рис. 2.2а).

При помещении клеток в гипотонический раствор вода из менее концентрированного внешнего раствора переходит внутрь клеток, что приводит к их набуханию, а затем к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого. Такое разрушение клеток называют лизисом (рис. 2.2 б). В случае эритроцитов этот процесс называют гемолизом. Кровь с клеточным содержимым, выходящим наружу при гемолизе, за свой цвет называется «лаковой кровью».

При помещении в гипертонический раствор вода из клеток уходит в более концентрированный раствор и наблюдается сморщивание – называется плазмолизом (рис. 2.2 в).

Осмотическое давление биологических жидкостей у разных живых организмов неодинаково. Так осмотическое давление крови человека при 310K (37°C) составляет 780 кПа (7,7 атм.). Такое же давление создаёт и 0,9%-ный водный раствор NaCl (0,15 моль/л), который, следовательно, изотоничен с кровью (физиологический раствор). Однако в крови кроме ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  имеются и другие ионы, а также ВМС и форменные элементы. Поэтому в медицинских целях более правильно использовать растворы, содержащие те же компоненты и в том же количестве, что и входят в состав крови. Эти растворы применяются в качестве кровезаменителей в хирургии.

Допустимые колебания осмотического давления крови весьма незначительны и даже при тяжелой патологии не превышают нескольких десятков кПа.

Явление осмоса широко используется в медицинской практике. Так, в хирургии применяют гипертонические повязки (марля, смоченная в гипертоническом 10%-ном растворе NaCl), которые вводят в гнойные раны.

Действие слабительных – горькой соли  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и глауберовой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  также основано на явлении осмоса.

Гипертонические растворы в небольших количествах вводятся иногда внутривенно при глаукоме, чтобы уменьшить избыточное количество влаги в передней камере глаза.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Чему равно осмотическое давление 0,5М раствора глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  при 25°C?

2. Сколько граммов глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  должно находиться в 0,5л раствора, чтобы его осмотическое давление (при той же температуре) было таким же, как раствора, в 1л которого содержится 9,2г глицерина  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  ?



3. При  $25^{\circ}\text{C}$  осмотическое давление некоторого водного раствора равно  $1,24\text{МПа}$ . Вычислить осмотическое давление раствора при  $0^{\circ}\text{C}$ .

4. При  $20^{\circ}\text{C}$  смешивают 1 л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого  $234,4\text{кПа}$ , с 3 л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого  $486,8\text{кПа}$ . Найти осмотическое давление смешанного раствора.

5. Каково будет при  $20^{\circ}\text{C}$  давление насыщенного пара над раствором содержащего  $0,2\text{моль}$  сахара в  $450\text{г}$  воды?

6. Чему равно давление насыщенного пара над  $10\%$  раствором карбамида  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  при  $100^{\circ}\text{C}$ ?

7. На сколько градусов повысится температура кипения воды, если в  $100\text{г}$  воды растворить  $9\text{г}$  глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ?

8. При какой приблизительно температуре будет кристаллизоваться  $40\%$ -ный (по массе) раствор этилового спирта  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ?

### 3. pH и pOH. ГИДРОЛИЗ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Учение о растворах представляет для фармацевтов, провизоров и медиков особый интерес потому, что важнейшие биологические жидкости – кровь, лимфа, моча, слюна, пот являются растворами солей, белков, углеводов, липидов в воде.

Биологические жидкости участвуют в транспорте питательных веществ (жиров, аминокислот, кислорода), лекарственных препаратов к органам и тканям, а также в выведении из организма метаболитов (мочевины, билирубина, углекислого газа и т. д.). Плазма крови является средой для клеток – лимфоцитов, эритроцитов, тромбоцитов.

В жидких средах организма поддерживается постоянство кислотности, концентрации солей и органических веществ. Такое постоянство называется концентрационным гомеостазом.

Самым распространенным растворителем на нашей планете является вода. Тело среднего человека массой 70 кг содержит примерно 40 кг воды. При этом около 25 кг воды приходится на жидкость внутри клеток, а 15 кг составляет внеклеточная жидкость, в которую входят плазма крови, межклеточная жидкость, спинно-мозговая жидкость, внутриглазная жидкость и жидкое содержимое желудочно-кишечного тракта. У животных и растительных организмов вода составляет обычно более 50%, а в ряде случаев содержание воды достигает 90–95%.

Вследствие своих аномальных свойств вода – уникальный растворитель, прекрасно приспособленный для жизнедеятельности. Прежде всего вода хорошо растворяет ионные и многие полярные соединения. Такое свойство воды связано в значительной мере с ее высокой диэлектрической проницаемостью (78,5). Другой многочисленный класс веществ, хорошо растворимых в воде, включает такие полярные органические соединения, как сахара, альдегиды, кетоны, спирты. Их растворимость в воде объясняется склонностью молекул воды к образованию полярных связей с полярными функциональными группами этих веществ, например с гидроксильными группами спиртов и сахаров или с атомом кислорода карбонильной группы альдегидов и кетонов. Ниже приведены примеры водородных связей, важных для растворимости веществ в биологических системах. Вследствие высокой полярности вода вызывает гидролиз веществ. Так как вода составляет основную часть внутренней среды организма, то она обеспечивает процессы всасывания, передвижения питательных веществ и продуктов обмена в организме. Необходимо отметить, что вода является конечным продуктом

биологического окисления веществ, в частности глюкозы. Образование воды в результате этих процессов сопровождается выделением большого количества энергии – приблизительно 29 кДж/моль.

Важны и другие аномальные свойства воды: высокое поверхностное натяжение, низкая вязкость, высокие температуры плавления и кипения и более высокая плотность в жидком состоянии, чем в твердом.

Одним из необходимых условий существования живого организма является относительное динамическое постоянство рН среды. Для лучшего понимания которого необходимо рассмотреть вопрос о состоянии кислотно-основного равновесия в общей схеме биохимических процессов, характерных жидкостей внутри сосудистого русла. Активная реакция жидких сред (значение рН) является одной из основных постоянных характеристик организма и в нормальных условиях колеблется в узких пределах. Отклонение в сторону увеличения кислотности или щелочности вызывает нарушение функции ферментов и гормонов. Незначительные изменения рН в крови и межтканевых жидкостях могут привести к гибели. Во многих случаях контроль величины рН дает возможность обнаружить различные виды патологии и правильно поставить диагноз.

Кислотное-основное состояние внутренних сред организма определяет в ряде случаев его восприимчивость к инфекционным заболеваниям. Актуальность изучения этой темы безусловна. Осмысление влияния величины рН на разные биохимические и физиологические процессы, умение рассчитывать величину рН у растворах кислот, оснований, солей дает возможность оценивать кислотность биологических жидкостей.

А согласно Фармакопеи, фармацевтическая субстанция – вещество или комбинация нескольких веществ природного, синтетического или биотехнологического происхождения, обладающие фармакологической активностью, используемые для промышленного производства, аптечного изготовления лекарственных средств, имеет исследуется по важным нормируемым физико-химическим показателям, среди которых водородный показатель.

## **Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса.**

### **Степень диссоциации**

Основные положения теории Аррениуса:

1. При растворении в воде (или расплавлении) электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы (подвергаются электролитической диссоциации).

2. Под действием электрического тока катионы двигаются к катоду (–), а анионы – к аноду (+).

3. Электролитическая диссоциация – процесс обратимый (обратная реакция называется моляризацией).

4. Степень электролитической диссоциации ( $\alpha$ ) зависит от природы электролита и растворителя, температуры и концентрации. Она показывает отношение числа молекул, распавшихся на ионы ( $N$ ) к общему числу молекул, введенных в раствор ( $N_0$ ).

Механизм электролитической диссоциации ионных веществ

При растворении соединений с ионными связями (например,  $\text{NaCl}$ ) процесс гидратации начинается с ориентации диполей воды вокруг всех выступов и граней кристаллов соли.

Ориентируясь вокруг ионов кристаллической решетки, молекулы воды образуют с ними либо водородные, либо донорно-акцепторные связи. При этом процессе выделяется большое количество энергии, которая называется энергией гидратации.

Энергия гидратации, величина которой сравнима с энергией кристаллической решетки, идет на разрушение кристаллической решетки. При этом гидратированные ионы слой за слоем переходят в растворитель и, перемешиваясь с его молекулами, образуют раствор.

Механизм электролитической диссоциации полярных веществ

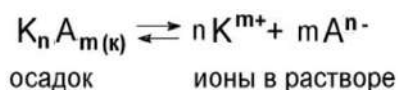
Аналогично диссоциируют и вещества, молекулы которых образованы по типу полярной ковалентной связи (полярные молекулы). Вокруг каждой полярной молекулы вещества (например,  $\text{HCl}$ ), определенным образом ориентируются диполи воды. В результате взаимодействия с диполями воды полярная молекула еще больше поляризуется и превращается в ионную, далее уже легко образуются свободные гидратированные ионы.

Для количественной характеристики соотношения диссоциированных и недиссоциированных молекул электролита при данных условиях пользуются понятием электролитической диссоциации (ионизации). Степень электролитической диссоциации  $\alpha$ , равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы ( $N$ ), к общему числу молекул электролита ( $N_0$ ), введенных в раствор. Иными словами,  $\alpha$  – это доля молекул электролита, распавшихся на ионы. По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты подразделяют на сильные, слабые и средней силы. Принято считать сильными те электролиты, для которых  $\alpha > 30\%$ , слабыми – если  $\alpha < 3\%$  и средней силы – если  $3\% < \alpha < 30\%$ , причем все указанные значения  $\alpha$  относятся к 0,1н раствору. К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все соли, многие неорганические кислоты

(HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HCl, HBr, HI, и др.) и гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов. Электролитами средней силы являются некоторые органические и неорганические кислоты (щавелевая H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, муравьиная HCOOH, сернистая H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, фосфорная H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, и др.). К слабым электролитам принадлежат такие кислоты, как H<sub>2</sub>S, HCN, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, гидроксиды многих d – элементов (Cu(OH)<sub>2</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, и др.), а также некоторые соли (HgCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, Hg(CN)<sub>2</sub>, Fe(SCN)<sub>3</sub> и др.).

### Константа диссоциации. Закон разведения Оствальда

Диссоциация – обратимый процесс, (исключение составляет диссоциация некоторых сильных электролитов – галогенидов щелочных металлов. Ионизация их в водном растворе практически необратима). Для диссоциации растворенных веществ на ионы справедливы общие законы равновесия. Так, для процесса



Уравнение, выражающее константу равновесия, запишется так:

$$K_D = \frac{[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m}{[K_n A_{m(k)}]}$$

Константу равновесия в данном случае называют константой ионизации. Уравнение закона действия масс справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов

Закон разведения Оствальда рассмотрим на примере реакции диссоциации слабого электролита CH<sub>3</sub>COOH в водном растворе:



Пусть C – концентрация уксусной кислоты в растворе, а α – степень ее диссоциации. Тогда, число продиссоциировавших молекул кислоты и концентрация ионов CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> и H<sup>+</sup> равны (C·α), а непродиссоциировало (1– C·α), подставим в выражение константы:  $K_o = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - C}$

Это соотношение называется законом разбавления (разведения) Оствальда. При небольших значениях α ~ 0.05, 1-α ~ 1, тогда получаем  $\alpha = \sqrt{\frac{K_o}{C}}$ , т. е. степень диссоциации возрастает обратно пропорционально корню квадратному из концентрации.



## Ионное произведение воды. pH и pOH

Водородный показатель (pH) величина, характеризующая активность или концентрацию ионов водорода в растворах. Водородный показатель обозначается pH.

Водородный показатель численно равен отрицательному десятичному логарифму активности или концентрации ионов водорода, выраженной в молях на литр:

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

В воде концентрация ионов водорода определяется электролитической диссоциацией воды (автопротолиз воды) по уравнению



Константа диссоциации при 25° С составляет

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.8 \cdot 10^{-16}$$

Пренебрегая незначительной долей распавшихся молекул, можно концентрацию недиссоциированной части воды принять равной общей концентрации воды, которая составляет:  $C_{(\text{H}_2\text{O})} = [\text{H}_2\text{O}] = m/(M \cdot V) = 1000 \text{ г}/18\text{г/моль} \cdot 1\text{л} = 55,56 \text{ моль/л}$ . Тогда:  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14} = K_{\text{в}}$

Для воды и ее растворов произведение концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  величина постоянная при данной температуре и называется **ионным произведением воды  $K_{\text{в}}$**  и при 25° С составляет  $10^{-14}$ .

Постоянство ионного произведения воды дает возможность вычислить концентрацию ионов  $\text{H}^+$  если известна концентрация ионов  $\text{OH}^-$  и наоборот. Понятия кислая, нейтральная и щелочная среда приобретают количественный смысл.

В случае, если  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  эти концентрации (каждая из них) равны  $\sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ , т.е.  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$  и среда нейтральная, в этих растворах  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 7$  и  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = 7$ . Если  $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ моль/л}$ ,  $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ моль/л}$  среда кислая;  $\text{pH} < 7$ . Если  $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль/л}$ ,  $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ моль/л}$  среда щелочная;  $\text{pH} > 7$ . В любом водном растворе  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ .

Величина pH имеет большое значение для биохимических процессов, для различных производственных процессов, при изучении свойств природных вод и возможности их применения и т.д.

Активная кислотность определяется эффективной концентрацией свободных водородных ионов в растворе. Она обусловлена наличием в растворе диссоциированных молекул кислоты. Кислотность, обусловленная наличием

в растворе недиссоциированных молекул кислоты, называют потенциальной кислотностью. Общая кислотность раствора включает в себя как диссоциированную, так и недиссоциированную часть кислоты. Общая кислотность определяется экспериментально путем титрования и поэтому называется иначе титруемой кислотностью.

Таблица 2

**Расчет водородного показателя в растворах кислот и оснований**

Сильная кислота	$pH = -\lg C_{N(кисл)}$
Слабая кислота	$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_a - \lg C_{N(кисл)})$ , где $pK_a = -\lg K_d$ $pH = -\lg(C_N \cdot \alpha)$
Сильное основание (щелочь)	$pOH = -\lg C_{N(основ)}$ $pH = 14 - pOH$
Слабое основание	$pOH = \frac{1}{2} \cdot (pK_b - \lg C_{N(основ)})$ $pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2} (pK_b - \lg C_{N(основ)})$ $pH = 14 + \lg(C_N \cdot \alpha)$

Гомеостаз, гомеостазис (от гомео... и греч. stásis – состояние, неподвижность), в физиологии, относительное динамическое постоянство состава и свойств внутренней среды и устойчивость основных физиологических функций организма человека, животных и растений. Гомеостаз – результат сложных координационных и регуляторных взаимоотношений, осуществляемых как в целостном организме, так и на органном, клеточном и молекулярном уровнях. Благодаря приспособительным (адаптационным) механизмам физические и химические параметры, определяющие жизнедеятельность организма, меняются в сравнительно узких пределах, несмотря на значительные изменения внешних условий. У высокоорганизованных животных гомеостаз отличается наибольшим совершенством. У человека, млекопитающих, птиц гомеостаз включает поддержание постоянства концентрации водородных ионов (рН) и состава крови, осмотического давления (изоосмия), температуры тела (изотермия), кровяного давления и многих других функций. Гомеостаз обеспечивается нейрогуморальными, гормональными, барьерными и выделительными механизмами.

Водная среда организма может иметь кислотные или щелочные свойства, которые определяются по специальной шкале, называемой рН-фактором (рН – potential hydrogen – потенциальный водород). Среда может быть кислой (рН<7), нейтральной (рН=7–7,5) или щелочной (рН>7,5).

Известно, что pH биологических жидкостей организма колеблется в пределах от 7,0 до 7,5, за исключением тех жидкостей, которые изначально имели кислую реакцию (желудочный сок и моча). Сдвиг кислотно-щелочного равновесия в сторону закисления может привести к развитию болезней. Например, Ацидоз (от лат. *acidus* – кислый) – изменение кислотно-щелочного баланса организма в результате недостаточного выведения и окисления органических кислот. Алкало́з – увеличение pH крови (и других тканей организма) за счёт накопления щелочных веществ. Алкало́з (позднелат. *alcali* щелочь, от арабск. *al-quali*) – нарушение кислотно-щелочного равновесия организма, характеризующееся абсолютным или относительным избытком оснований.

Таблица 3

### Значения pH некоторых биологических жидкостей в норме

жидкость	pH
1. желудочный сок	<b>1,85 ± 0,15</b>
2. моча	<b>5,0 - 8,0</b>
3. слюна	<b>6,6 ± 0,3</b>
4. желчь	<b>6,9 ± 0,4</b>
5. плазма крови (артериальная)	<b>7,4 ± 0,05</b>
6. слезная жидкость	<b>7,7 ± 0,1</b>
7. сок поджелудочной железы	<b>8,8 ± 0,2</b>

Например, нормальное значение pH крови человека поддерживается в пределах 7,35–7,47 (табл. 3). Несбалансированный pH-фактор – это уровень pH, при котором среда организма становится слишком кислой или слишком щелочной на длительный промежуток времени.

Все регулирующие механизмы организма (включая дыхание, обмен веществ, производство гормонов) направлены на уравнивание уровня pH путем удаления едких кислотных остатков из тканей организма, не повреждая живые клетки (гомеостаз).

Если уровень pH становится слишком низким (кислым) или слишком высоким (щелочным), то клетки организма отравляют сами себя своими токсичными выбросами и погибают. Разрушаются внутренние органы: печень, почки, кровеносная система, сердце. В кислой среде лучше размножаются раковые клетки. Каждую неделю вода нашего организма полностью обновляется в основном за счет жидкости, которая попадает в организм с напитками и едой. Исследования показывают, то после усвоения и переваривания пищи остаются

определенные химические и металлические остатки, которые в сочетании с жидкостью в организме, приводят к кислотному или щелочному рН-уровню. Определенные продукты питания и напитки являются кислотообразующими, другие являются щелочеобразующими. В идеале человеку необходимо соблюдать баланс в употреблении разных видов напитков и продуктов. В реальности наш ежедневный рацион способствует сдвигу рН в кислую сторону. Мясо, курица, рыба, сладости, пастеризованные молочные продукты, мучные изделия и крупы – все это поставляет в кровь кислоту. Большая часть консервантов и пищевых добавок тоже окисляют кровь, также как и алкогольные напитки, кофе, чай, шоколад, и табак. Более того, ежедневный стресс, физические нагрузки, загрязненный уличный воздух, плохая экология мегаполисов так же приводят к окислению организма. Поэтому, советуют отдавать предпочтение продуктам и напиткам, обеспечивающим щелочной резерв крови.

Таблица 4

**Продукты и напитки, обеспечивающие щелочной резерв крови**

Кислотообразующая пища и напитки	Щелочеобразующая (восстанавливающая рН пища и напитки)
Мясо животных, мясо домашней птицы, кофе, газированные напитки, алкоголь, никотин, яйца, злаки, сахар, мучные изделия, морепродукты, сыр.	Фрукты, овощи, травы, орехи, семечки, бобовые, молоко, йогурт, зеленый чай.

**Состав и классификация буферных растворов**

**Буферными** называют растворы, рН которых практически не изменяется от добавления к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи, а также при разведении.

Простейший буферный раствор это смесь слабой кислоты и соли, имеющей с этой кислотой общий анион (например, смесь уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), либо смесь слабого основания и соли, имеющей с этим основанием общий катион (например, смесь гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  с хлоридом аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

С точки зрения протонной теории буферное действие растворов обусловлено наличием кислотно-основного равновесия общего типа: В основание +  $\text{BH}^+$  сопряженная кислота  $\text{HA}$  кислота +  $\text{A}^-$  сопряженное основание.

Сопряженные кислотно-основные пары  $B / BH^+$  и  $A^- / HA$  называют буферными системами.

Буферные растворы играют большую роль в жизнедеятельности. К числу исключительных свойств живых организмов относится их способность поддерживать постоянство pH биологических жидкостей, тканей и органов кислотно-основной гомеостаз. Это постоянство обусловлено наличием нескольких буферных систем, входящих в состав этих тканей.

Буферные системы могут быть четырех типов:

1. Слабая кислота и ее анион  $A^- / HA$ :

Ацетатная буферная система  $CH_3COO^- / CH_3COOH$  в растворе  $CH_3COONa$  и  $CH_3COOH$ , область действия pH 3,8–5,8.

Бикарбонатная система  $HCO_3^- / H_2CO_3$  в растворе  $NaHCO_3$  и  $H_2CO_3$ , область её действия pH 5,4–7,4.

2. Слабое основание и его катион  $B / BH^+$ :

аммиачная буферная система  $NH_3 / NH_4^+$  в растворе  $NH_3$  и  $NH_4Cl$ , область ее действия pH 8,2–10,2

3. Солевые системы – анионы кислой и средней соли или двух кислых солей:

– карбонатная буферная система  $CO_3^{2-} / HCO_3^-$  в растворе  $Na_2CO_3$  и  $NaHCO_3$ , область ее действия pH 9,3–11,3.

– фосфатная буферная система  $HPO_4^{2-} / H_2PO_4^-$  в растворе  $Na_2HPO_4$  и  $NaH_2PO_4$ , область ее действия pH 6,2–8,2. Эти солевые буферные системы можно отнести к 1-му типу так как одна из солей этих буферных систем выполняет функцию слабой кислоты. Так, в фосфатной буферной системе анион  $H_2PO_4^-$  является слабой кислотой.

4. Ионы и молекулы амфолитов. К ним относят аминокислотные и белковые буферные системы. Если аминокислоты или белки находятся в изоэлектрическом состоянии (ИЭС, т.е. суммарный заряд молекулы равен нулю), то растворы этих соединений не являются буферными. Они начинают проявлять буферное действие, когда к ним добавляют некоторое количество кислоты или щелочи. Тогда часть белка (аминокислоты) переходит из ИЭС в форму «белок-кислота» или соответственно в форму «белок-основание». При этом образуется смесь двух форм белка: (R – макромолекулярный остаток белка).

В буферных растворах, состоящих из кислот и их солей, pH имеет порядок  $pK_a \pm 0,6$ . Достаточно точно величину pH можно рассчитать по формулам

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{ан}}{C_k} \quad \text{или} \quad pH = pK_a - \lg \frac{C_k}{C_{ан}},$$

где  $pK_a$  – отрицательный логарифм константы диссоциации кислоты;  $C_{ан}$  – концентрация аниона кислоты моль/л, а  $C_k$  – концентрация кислоты, моль/л.



На основе фосфорной кислоты и ее солей можно приготовить фосфатные буферные растворы, имеющие  $\text{pH}_1 \approx \text{pK}_1 = 2,12$  (состав:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ );  $\text{pH}_2 \approx \text{pK}_2 = 7,21$  (состав:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ );  $\text{pH}_3 \approx \text{pK}_3 = 12,36$  (состав:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Из фосфатных буферных растворов наиболее часто применяются растворы с  $\text{pH} \approx 7$ . Однако фосфатные буферные растворы имеют тот существенный недостаток, что многие ионы металлов образуют с фосфат-ионами осадки малорастворимых солей.

Для аммиачного буферного раствора  $\text{pH}$  рассчитывают по формулам:

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \lg \frac{C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{NH}_3}}; \quad \text{pH} = 14 - \text{pK}_b - \lg \frac{C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{NH}_3}}.$$

Для точных расчетов  $\text{pH}$  буферных растворов можно рекомендовать введение коэффициентов активностей, так как константы диссоциации слабых кислот, как правило, термодинамические.

Уравнение Гендерсона–Гассельбаха позволяет сформулировать ряд важных выводов:

1.  $\text{pH}$  буферных растворов зависит от отрицательного действия логарифма константы диссоциации слабой кислоты  $\text{pK}_a$  или основания  $\text{pK}_b$  и от отношения концентраций компонентов кислотно-основных пар, но практически не зависит от разбавления раствора водой.

Следует отметить, что постоянство  $\text{pH}$  хорошо выполняется при малых концентрациях буферных растворов. При концентрациях компонентов выше 0,1 моль/л необходимо учитывать коэффициенты активности ионов системы.

2. Значение  $\text{pK}_a$  любой кислоты и  $\text{pK}_b$  любого основания можно вычислить по измеренному  $\text{pH}$  раствора, если известны молярные концентрации компонентов. Кроме того, уравнение Гендерсона–Гассельбаха позволяет рассчитать  $\text{pH}$  буферного раствора, если известны значения  $\text{pK}_a$  и молярные концентрации компонентов.

3. Уравнение Гендерсона–Гассельбаха можно использовать и для того, чтобы узнать, в каком соотношении нужно взять компоненты буферной смеси, чтобы приготовить раствор с заданным значением  $\text{pH}$ .

## Буферная емкость

Способность буферного раствора сохранять  $\text{pH}$  приблизительно на постоянном уровне по мере прибавления сильной кислоты или щелочи далеко небеспредельна и ограничена величиной так называемой **буферной емкости В**.

За единицу буферной емкости обычно принимают емкость такого буферного раствора, для изменения рН которого на единицу требуется введение сильной кислоты или щелочи в количестве 1 моль эквивалента на 1 л раствора. То есть это величина, характеризующая способность буферного раствора противодействовать смещению реакции среды при добавлении сильных кислот или сильных оснований.

$$B = \frac{C_{N(a/b)} \cdot V_{(a/b)}}{|\Delta pH| \cdot V_0}$$

Буферная емкость, как следует из ее определения, зависит от ряда факторов. Чем больше количества компонентов кислотно-основной пары основание/сопряженная кислота в растворе, тем выше буферная емкость этого раствора (следствие закона эквивалентов).

Буферная емкость зависит от соотношения концентраций компонентов буферного раствора, а следовательно, и от рН буферного раствора.

При  $pH = pK_a$  отношение  $c$  (соль)/  $c$  (кислота) = 1, то есть в растворе имеется одинаковое количество соли и кислоты. При таком соотношении концентраций рН раствора изменяется в меньшей степени, чем при других, и, следовательно, буферная емкость максимальна при равных концентрациях компонентов буферной системы и уменьшается с отклонением от этого соотношения. Буферная емкость раствора возрастает по мере увеличения концентрации его компонентов и приближения соотношения  $[HAn]/[KtAn]$  или  $[KtOH]/[KtAn]$  к единице.

Рабочий участок буферной системы, т. е. способность противодействовать изменению рН при добавлении кислот и щелочей, имеет протяженность приблизительно одну единицу рН с каждой стороны от точки  $pH = pK_a$ . Вне этого интервала буферная емкость быстро падает до 0. Интервал  $pH = pK_a \pm 1$  называется зоной буферного действия.

Общая буферная емкость артериальной крови достигает 25,3 ммоль/л; у венозной крови она несколько ниже и обычно не превышает 24,3 ммоль/л.

## **Кислотно-щелочное равновесие и главные буферные системы в организме человека**

Организм человека располагает тонкими механизмами координации происходящих в не физиологических и биохимических процессов и поддержания постоянства внутренней среды (оптимальных значений рН и уровней содержания различных веществ в жидкостях организма, температуры, кровяного давления и т. д.).

Примером гомеостаза является стремление организма к сохранению постоянства температуры, энтропии, энергии Гиббса, содержания в крови и межтканевых жидкостях различных катионов, анионов, растворенных газов и др., величины осмотического давления и стремление поддерживать для каждой из его жидкостей определенную оптимальную концентрацию ионов водорода. Сохранение постоянства кислотности жидких сред имеет для жизнедеятельности человеческого организма первостепенное значение, потому что, во-первых, ионы  $H^+$  оказывают каталитическое действие на многие биохимические превращения; во-вторых, ферменты и гормоны проявляют биологическую активность только в строго определенном интервале значений pH; в-третьих, даже небольшие изменения концентрации ионов водорода в крови и межтканевых жидкостях ощутимо влияют на величину осмотического давления в этих жидкостях.

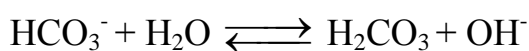
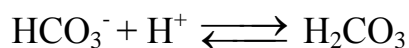
Нередко отклонения pH крови от нормального для нее значения 7,36 всего лишь на несколько сотых приводят к неприятным последствиям. При отклонениях порядка 0,3 единицы в ту или другую сторону может наступит тяжелое коматозное состояние, а отклонения порядка 0,4 единицы могут повлечь даже смертельный исход. Впрочем, в некоторых случаях, при ослабленном иммунитете, для этого оказывается достаточными и отклонения порядка 0,1 единицы pH.

Особенно большое значение буферных систем имеют в поддержании кислотно-основного равновесия организма. Внутриклеточные и внеклеточные жидкости всех живых организмов, как правило, характеризуются постоянным значением pH, которое поддерживается с помощью различных буферных систем. Значение pH большей части внутриклеточных жидкостей находится в интервале от 6,8 до 7,8.

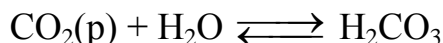
Кислотно-основное равновесие в крови человека обеспечивается бикарбонатной, фосфатной, гемоглобиновой и белковой буферными системами.

Нормальное значение pH плазмы крови составляет  $7,40 \pm 0,05$ . Этому соответствует интервал значений активной кислотности  $a(H^+)$  от  $3,7$  до  $4,0 \cdot 10^{-8}$  моль/л. Так как в крови присутствуют различные электролиты –  $HCO_3^-$ ,  $H_2CO_3$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ , белки, аминокислоты, это означает, что они диссоциируют в такой степени, чтобы активность  $a(H^+)$  находилась в указанном интервале.

1. Водородкарбонатная (гидро-, бикарбонатная) буферная система  $HCO_3^-/H_2CO_3$  плазмы крови характеризуется равновесием молекул слабой угольной кислоты  $H_2CO_3$  с образующимися при ее диссоциации гидрокарбонат-ионами  $HCO_3^-$  (сопряженное основание):

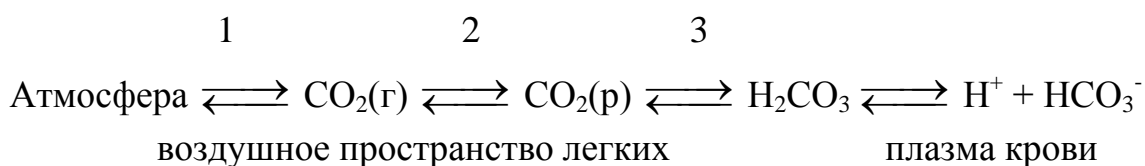


В организме угольная кислота возникает в результате гидратации диоксида углерода – продукта окисления углеводов, белков и жиров. Причем процесс этот ускоряется под действием фермента карбоангидразы:



Равновесная молярная концентрация в растворе свободного диоксида углерода при 298, 15 К в 400 раз выше, чем концентрация угольной кислоты  $[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2] = 0,00258$ .

Между  $\text{CO}_2$  в альвеолах и водородкарбонатным буфером в плазме крови, протекающей через капилляры легких, устанавливается цепочка равновесий:



В соответствии с уравнение Гендерсона–Гассельбаха рН водородкарбонатного буфера определяется отношением концентрации кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и соли  $\text{NaHCO}_3$ .

Согласно цепочке равновесий содержание  $\text{H}_2\text{CO}_3$  определяется концентрацией растворенного  $\text{CO}_2$ , которая пропорциональна парциальному давлению  $\text{CO}_2$  в газовой фазе (по закону Генри):  $[\text{CO}_2]_{\text{р}} = K_{\text{г}} \cdot p(\text{CO}_2)$ . В конечном счете оказывается, что  $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$  пропорциональна  $p(\text{CO}_2)$ .

Водородкарбонатная буферная система действует как эффективный физиологический буферный раствор вблизи рН 7,4.

При поступлении в кровь кислот – доноров  $\text{H}^+$  равновесие 3 в цепочке по принципу Ле Шателье смещается влево в результате того, что ионы  $\text{HCO}_3^-$  связывают ионы  $\text{H}^+$  в молекулы  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . При этом концентрация  $\text{H}_2\text{CO}_3$  повышается, а концентрация ионов  $\text{HCO}_3^-$  соответственно понижается. Повышение концентрации  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , в свою очередь, приводит к смещению равновесия 2 влево. Это вызывает распад  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и увеличению концентрации  $\text{CO}_2$ , растворенного в плазме. В результате смещается равновесие 1 влево и повышается давление  $\text{CO}_2$  в легких. Избыток  $\text{CO}_2$  выводится из организма.

При поступлении в кровь оснований – акцепторов  $\text{H}^+$  сдвиг равновесий в цепочке происходит в обратной последовательности.

В результате описанных процессов водородкарбонатная система крови быстро приходит в равновесие с  $\text{CO}_2$  в альвеолах и эффективно обеспечивает поддержание постоянства рН плазмы крови.

Вследствие того, что концентрация  $\text{NaHCO}_3$  в крови значительно превышает концентрацию  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , буферная емкость этой системы будет значительно выше по кислоте. Иначе говоря, водородкарбонатная буферная система особенно

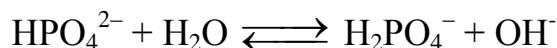
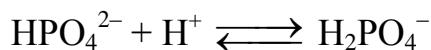
эффективно компенсирует действие веществ, увеличивающих кислотность крови. К числу таких веществ, прежде всего, относят молочную кислоту НЛас, избыток которой образуется в результате интенсивной физической нагрузки. Этот избыток нейтрализуется в следующей цепочке реакций:



Таким образом, эффективно поддерживается нормальное значение рН крови при слабо выраженном сдвиге рН, обусловленным ацидозом. В замкнутых помещениях часто испытывают удушье – нехватку кислорода, учащение дыхания. Однако удушье связано не столько с недостатком кислорода, сколько с избытком  $\text{CO}_2$ . Избыток  $\text{CO}_2$  в атмосфере приводит к дополнительному растворению  $\text{CO}_2$  в крови (согласно закону Генри), а это приводит к понижению рН крови, т. е. к ацидозу (уменьшение резервной щелочности).

Водородкарбонатная буферная система наиболее «быстро» отзывается на изменение рН крови. Ее буферная емкость по кислоте составляет  $V_k = 40$  ммоль/л плазмы крови, а буферная емкость по щелочи значительно меньше и равна примерно  $V_{\text{щ}} = 1 - 2$  ммоль/л плазмы крови.

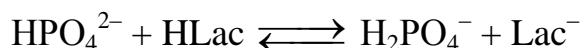
2. Фосфатная буферная система  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  состоит из слабой кислоты  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и сопряженного основания  $\text{HPO}_4^{2-}$ . В основе ее действия лежит кислотно-основное равновесие, равновесие между гидрофосфат- и дигидрофосфат-ионами:



Фосфатная буферная система способна сопротивляться изменению рН в интервале 6,2 – 8,2, т. е. обеспечивает значительную долю буферной емкости крови.

Из уравнения Гендерсона–Гассельбаха для этой буферной системы следует, что в норме при рН 7,4 отношение концентраций соли ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) и кислоты ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) примерно составляет 1.6.

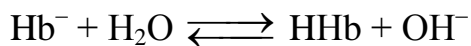
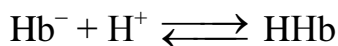
Фосфорная буферная система имеет более высокую емкость по кислоте, чем по щелочи. Поэтому она эффективно нейтрализует кислые метаболиты, поступающие в кровь, например молочную кислоту НЛас:



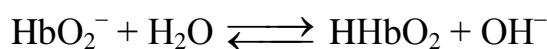
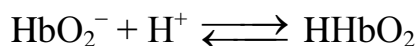
Однако различия буферной емкости данной системы по кислоте и щелочи не столь велики, как у водородкарбонатной:  $V_k = 1 - 2$  ммоль/л;  $V_{\text{щ}} = 0,5$  ммоль/л. Поэтому фосфатная система участвует в нейтрализации как кислых, так и основных продуктов метаболизма. В связи с малым содержанием фосфатов в плазме крови она менее мощная, чем водородкарбонатная буферная система.



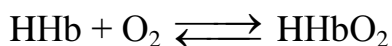
3. Буферная система оксигемоглобин-гемоглобин, на долю которой приходится около 75% буферной емкости крови, характеризующаяся равновесием между ионами гемоглобина  $\text{Hb}^-$  и самим гемоглобином  $\text{HHb}$ , являющимся очень слабой кислотой ( $K_{\text{HHb}} = 6,3 \cdot 10^{-9}$ ;  $\text{p}K_{\text{HHb}} = 8,2$ ).



а также между ионами оксигемоглобина  $\text{HbO}_2^-$  и самим оксигемоглобином  $\text{HHbO}_2$ , который является несколько более сильной, чем гемоглобин, кислотой ( $K_{\text{HHbO}_2} = 1,12 \cdot 10^{-7}$ ;  $\text{p}K_{\text{HHbO}_2} = 6,95$ ):

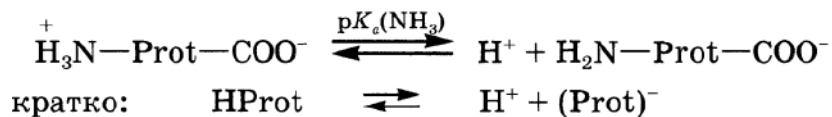


Гемоглобин  $\text{HHb}$ , присоединяя кислород, образует оксигемоглобин  $\text{HHbO}_2$



и, таким образом, первые два равновесия взаимосвязаны со следующими двумя.

4. Белковая буферная система состоит из «белка-основания» и «белка-соли».



Соответствующее кислотно-основное равновесие в средах, близких к нейтральным, смещено влево и «белок-основание» преобладает.

Основную часть белков плазмы крови (90%) составляют альбумины и глобулины. Изoeлектрические точки этих белков (число катионных и анионных групп одинаково, заряд молекулы белка равен нулю) лежат в слабокислой среде при  $\text{pH} 4,9 - 6,3$ , поэтому в физиологических условиях при  $\text{pH} 7,4$  белки находятся преимущественно в формах «белок-основание» и «белок-соль». Буферная емкость, определяемая белками плазмы, зависит от концентрации белков, их вторичной и третичной структуры и числа свободных протон-акцепторных групп. Эта система может нейтрализовать как кислые, так и основные продукты. Однако вследствие преобладания формы «белок-основание» ее буферная емкость значительно выше по кислоте и составляет для альбуминов  $V_k = 10$  ммоль/л, а для глобулинов  $V_k = 3$  ммоль/л. Буферная емкость свободных аминокислот плазмы крови незначительна как по кислоте, так и по щелочи. Это связано с тем, что почти все аминокислоты имеют значения  $\text{p}K_a$ , очень далекие от  $\text{p}K_a = 7$ . Поэтому при физиологическом значении  $\text{pH}$  их

мощность мала. Практически только одна аминокислота – гистидин ( $pK_a = 6,0$ ) обладает значительным буферным действием при значениях pH, близких к pH плазмы крови. Таким образом, мощность буферных систем плазмы крови уменьшается в направлении:  $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{белки} > \text{HPO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^-$

Во внутренней среде эритроцитов в норме поддерживается постоянное pH, равное 7,25. Здесь также действуют водородкарбонатная и фосфатная буферные системы. Однако их мощность отличается от таковой в плазме крови. Кроме того, в эритроцитах белковая система гемоглобин-оксигемоглобин играет важную роль как в процессе дыхания (транспортная функция по переносу кислорода к тканям и органам и удалению из них метаболической  $\text{CO}_2$ ), так и в поддержании постоянства pH внутри эритроцитов, а в результате и в крови в целом. Необходимо отметить, что эта буферная система в эритроцитах тесно связана с водородкарбонатной системой. Т. к. pH внутри эритроцитов 7,25, то соотношение концентраций соли ( $\text{HCO}_3^-$ ) и кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) здесь несколько меньше, чем в плазме крови. И хотя буферная емкость этой системы по кислоте внутри эритроцитов несколько меньше, чем в плазме, она эффективно поддерживает постоянство pH.

Фосфатная буферная емкость играет в клетках крови гораздо более важную роль, чем в плазме крови. Прежде всего, это связано с большим содержанием в эритроцитах неорганических фосфатов. Кроме того, большое значение в поддержании постоянства pH имеют эфиры фосфорных кислот, главным образом фосфолипиды, составляющие основу мембран эритроцитов.

Фосфолипиды являются относительно слабыми кислотами. Значения  $pK_a$  диссоциации фосфатных групп находятся в пределах от 6,8 до 7,2. Поэтому при физиологическом pH 7,25 фосфолипиды мембран эритроцитов находятся как в виде неионизированных, так ионизированных форм. Иначе говоря, в виде слабой кислоты и ее соли. При этом соотношение концентраций соли и слабой кислоты составляет примерно  $(1,5 - 4) : 1$ . Следовательно, сама мембрана эритроцитов обладает буферным действием, поддерживая постоянство pH внутренней среды эритроцитов.

Таким образом, в поддержании постоянства кислотно-щелочного равновесия в крови участвует ряд буферных систем, обеспечивающих кислотно-основной гомеостаз в организме.

В современной клинической практике кислотно-щелочное равновесие организма обычно определяют путем исследования крови по микрометоду Аструп-па и выражают в единицах BE (от лат. «би-эксцесс» – избыток оснований). При нормальном кислотно-щелочном состоянии организма  $\text{BE} = 0$  (в аппарате Аструпа этому значению BE отвечает pH 7,4).

При значениях ВЕ от 0 до  $\pm 3$  кислотно-щелочное равновесие организма считается нормальным, при ВЕ =  $\pm (6 - 9)$  – тревожным, при ВЕ =  $\pm (10 - 14)$  – угрожающим, а при абсолютном значении ВЕ, превышающим 14, – критическим.

Для коррекции кислотно-щелочного равновесия при ВЕ < 0 (ацидоз) чаще используют 4%-ный раствор гидрокарбоната натрия, который вводят внутривенно. Необходимый объем этого раствора в мл рассчитывают по эмпирической формуле  $v = 0,5mBE$ , где  $m$  – масса тела, кг.

Если состояние ацидоза возникло в результате кратковременной остановки сердца, то объем 4%-ного раствора  $NaHCO_3$  (в мл), необходимый для компенсации сдвига кислотно-щелочного равновесия в кислую область, рассчитывают по формуле  $v = m z$ , где  $z$  – продолжительность остановки сердца, мин.

Коррекция кислотно-щелочного равновесия при алкалозе более сложна и требует учета многих привходящих обстоятельств. В качестве одной из временных мер целесообразно введение от 5 до 15 мл 5%-го раствора аскорбиновой кислоты.

Метод кислотно-основного титрования в одном из своих вариантов (алкалиметрия) позволяет определять количества кислот и кислотообразующих веществ (солей, составленных из катиона слабого основания и аниона сильной кислоты и т. п.) с помощью растворов щелочной известной концентрации, называемых рабочими. В другом варианте (ацидиметрия) этот метод позволяет определять количества оснований и веществ основного характера (оксидов, гидридов и нитридов металлов, органических аминов, солей, составленных из катионов сильных оснований и анионов слабых кислот и т. п.) с помощью рабочих растворов кислот.

Метод кислотно-основного титрования используется в практике клинических, судебно-экспертных и санитарно-гигиенических исследований, а также при оценке качества лекарственных препаратов.

### **Задания для самостоятельного решения**

1. Для вывода из обморочного состояния в медицине используют раствор аммиака в воде – нашатырный спирт, 10 % раствор аммиака. Определите степень диссоциации гидроксида аммония, если его рН равен 10,3 при 25 °С.

2. Вычислите концентрацию ионов гидроксида в биологических объектах при указанных значениях рН (таб. 3.2).

3. Вычислите рН водного раствора в 0,01М раствора КОН, считая, что щелочь продиссоциировала полностью.

4. Вычислите pH раствора, полученного при смешении равных объемов 0,04 М раствора гидроксида натрия и 0,02 М раствора бромоводородной кислоты.

5. Рассчитайте концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  в растворе, pOH которого равен 3,28.

6. Рассчитайте pH 0,023 М раствора сахараина HSc, если  $K_d$  для этого сахараменителя  $2,1 \cdot 10^{-12}$ .

7. Самый дешевый щелочной реагент для нейтрализации кислотных промышленных стоков – гашеная известь (гидроксид кальция). Используют как суспензию гидроксида кальция («известковое молоко»), так и прозрачный раствор («известковую воду»). Рассчитайте pH 0,02 М раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

8. Уксусная кислота – слабая (диссоциирует в водном растворе только частично). Тем не менее, поскольку кислотная среда подавляет жизнедеятельность микроорганизмов, уксусную кислоту используют при консервировании пищевых продуктов, например, в составе маринадов. Установлено, что в 0,01 М растворе уксусной кислоты степень диссоциации  $\alpha$  составляет 4,2%. Рассчитайте pH этого раствора.

9. Рассчитайте pH буферного раствора, полученного смешиванием равных объемов 0,200 моль/л муравьиной кислоты и 0,300 моль/л формиата натрия. Коэффициенты активности ионов примите равными 1,00.

10. Сколько граммов твердого формиата натрия необходимо растворить в 25 мл 0,03 М раствора муравьиной кислоты, чтобы получить в растворе pH=4?

11. Какова буферная емкость по кислоте, если прибавление к 40 мл буферного раствора 15 мл 0,1 М раствора HCl вызвало изменение pH на единицу?

## Лабораторная работа

### «Приготовление буферного раствора с заданным pH»

#### Работа 1. Приготовление буферных растворов

Опыт 1. Приготовить 50 мл 0,1 М ацетатного буфера с заданным значением pH (задание даёт преподаватель) из 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Константа диссоциации уксусной кислоты при данной ионной силе равна  $3 \cdot 10^{-5}$ .

Опыт 2. Приготовить 50 мл 0,02 М фосфатного буфера с заданным значением pH из 0,02 М раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 0,02 М раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .  $K_d(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  при данной ионной силе равна  $1,6 \cdot 10^{-7}$ .

Проверить pH приготовленных буферных растворов при помощи индикаторной бумаги или при помощи pH-метра.

В отчете должен быть проведён подробный расчёт соотношения объёмов компонентов данной буферной смеси и описан метод определения pH.

Буферные растворы полученные в данной работе не выливать, а проделывать с ними работу №2.

**Работа 2.** Влияние разбавления на pH буферных растворов.

В три стакана налить по 10 мл, в четвертый 1 мл одного из буферных растворов (например, ацетатного), приготовленного в работе № 1. В раствор № 1 добавьте 1 каплю 2N HCl, № 2 – 1 каплю 2N NaOH, № 3 –развести в 2 раза, а в № 4 – в 100 раз. При помощи индикатора определить pH полученных буферных растворов и сравнить с исходным значением pH. Сравнить цвет индикатора в исходном буферном растворе и в приготовленных растворах.

В отчёте следует привести данные о наблюдаемых явлениях. Дать им объяснения.



## 4. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

**Термодинамика** изучает законы, которые описывают энергетические превращения, сопровождающие физические, химические и биологические процессы.

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

Термодинамика изучает все объекты, рассматривая их особой структурой, называемой системой. **Системой** называют тело или группу взаимодействующих тел, фактически или мысленно выделяемых из окружающей среды. Исходя из характера взаимодействия различных систем с окружающей средой, их подразделяют на открытые, закрытые и изолированные системы. Открытая система обменивается с окружающей средой энергией и веществом. Закрытой называют систему, в которой отсутствует обмен вещества с окружающей средой, но она может обмениваться с ней энергией. Изолированная система характеризуется отсутствием обмена энергией и веществом с окружающей средой. Понятие изолированная система является идеальным (абстрактным), так как на практике не существует материала, который абсолютно не проводил бы теплоту. Таким образом, абсолютно изолированных систем в природе нет.

Система может быть гомогенной (однородной) или гетерогенной (неоднородной). Система является гомогенной, если все ее составные части находятся в одном агрегатном состоянии, т.е. между ними отсутствует поверхность раздела. Примером такой системы является плазма крови. В гетерогенной системе можно выделить поверхность раздела между различными составляющими этой системы, таким системам характерна неоднородность, они содержат несколько фаз. **Фаза** – однородная часть системы с одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами, отделенная от других частей видимой поверхностью раздела, при переходе через которую физические и химические свойства резко изменяются. Различные биологические объекты, такие как, человек или клетки живых организмов являются примерами гетерогенных систем.

Реакции, протекающие в гомогенной системе, развиваются во всем ее объеме, и называются гомогенными. Реакции, происходящие на границе раздела фаз, называются гетерогенными.

Совокупность всех физических и химических свойств системы называется состоянием системы. Состояние системы характеризуется **параметрами**, которые подразделяются на экстенсивные и интенсивные.

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

**Интенсивные параметры** – параметры, значения которых не зависят от количества частиц в системе (температура, давление).

Параметры, описывающие состояние системы, называются **функциями**. Одним из свойств любой функции состояния является независимость ее изменения от способа, или, как говорят, от пути реализации процесса. Функции состояния могут быть использованы для создания уравнения, описывающего термодинамический процесс (закон Бойля–Мариотта, уравнение Клайперона–Менделеева). Эти уравнения позволяют описать конкретный термодинамический процесс, что и является конечной целью термодинамики.

## Первый закон термодинамики. Энтальпия

В 1840г. немецкий врач Юлиус Роберт Майер работал на острове Ява. В те годы обычной медицинской процедурой было кровопускание. Майер обратил внимание на то, что венозная кровь матросов, которых он лечил, светлее, чем была в северных широтах, и близка по цвету артериальной. Майер знал: изменение окраски крови связано с поглощением кислорода (насыщенная кислородом артериальная кровь светлее лишенной кислорода венозной). Ученый смог дать правильное объяснение обнаруженному им явлению. В жарком климате для поддержания постоянной температуры тела организм должен вырабатывать меньше теплоты, поэтому на окисление пищи расходуется меньше кислорода и кровь почти не темнеет. В 1842г. Майер сформулировал важнейший для термодинамики вывод о том, что теплота и работа могут превращаться друг в друга. Кроме того, он впервые установил количественное соотношение между теплотой и работой, вычислив так называемый механический эквивалент теплоты.

Формулирование первого закона термодинамики завершил в 1850 г. немецкий физик Рудольф Юлиус Эмануэль Клаузиус. Из принципа эквивалентности теплоты и работы, заключил он, следует, что система обладает особым свойством, изменение которого равно алгебраической сумме теплоты и работы. Позднее это свойство получило название внутренней энергии ( $U$ ).

Одна из основных функций состояния системы – полная энергия системы  $E$ , которая представляет собой сумму трех составляющих: кинетической энергии  $E_{\text{кин}}$  движущейся системы, потенциальной энергии  $E_{\text{пот.}}$ , обусловленной воздействием на систему внешних силовых полей, и внутренней энергии системы  $U$ :  $E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот.}} + U$

При термодинамическом описании предполагают, что система находится в состоянии относительного покоя ( $E_{\text{кин.}}=0$ ) и воздействие внешних полей пренебрежимо мало ( $E_{\text{пот.}}=0$ ). Тогда полная энергия системы определяется запасом ее внутренней энергии ( $E=U$ ). Для термодинамического анализа характеристической величиной является изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое. Внутренняя энергия, как и любое термодинамическое свойство системы, является функцией состояния, т.е. изменение ее не будет зависеть от того, через какие промежуточные стадии идет процесс, а будет определяться только исходным и конечным состоянием системы. Это положение вытекает из закона сохранения энергии, согласно которому энергия не исчезает и не возникает вновь, а лишь переходит из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях. В соответствии с этим законом, выражающим первое начало термодинамики, общий запас внутренней энергии остается постоянным, если отсутствует тепловой обмен с окружающей средой, т.е. в изолированных системах, в ходе процессов возможно лишь перераспределение внутренней энергии между отдельными составляющими системы.

**Первый закон термодинамики** является частным случаем закона сохранения энергии применительно к макроскопическим системам. Согласно первому закону термодинамики *сообщенная системе теплота расходуется на приращение внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил*:

$$Q = \Delta U + A$$

Уравнение представляет собой математическое выражение первого начала термодинамики. Выражение работы против внешних сил, в частности, против внешнего давления, в изобарно-изотермических условиях, в которых функционируют живые организмы, может быть записано:  $A = p \Delta V$ , тогда

$$Q = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Через  $U_1, U_2$  обозначен запас внутренней энергии в исходном и конечном состояниях,  $V_1, V_2$  – значения объема в исходном и конечном состояниях системы. Вводя функцию состояния системы  $H = U + pV$ , называемую энтальпией (теплосодержанием) системы получаем:  $Q = H_2 - H_1 = \Delta H$ . Название энтальпия (от греч. «энтальпо» – «нагреваю») ввел нидерландский физик Хейке Камерлинг – Оннес. Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при проведении химических реакций в изобарно-изотермических условиях, характеризуется изменением энтальпии системы и называется энтальпией реакции  $\Delta H_p$ . Химические реакции, сопровождающиеся поглощением или выделением теплоты, подразделяются на экзотермические и эндотермические.

**Экзотермические процессы** сопровождаются выделением энергии из системы в окружающую среду. В результате таких процессов энтальпия системы уменьшается ( $\Delta H < 0$ ).

**Эндотермические процессы** сопровождаются поглощением энергии системой из окружающей среды, следовательно, энтальпия системы повышается ( $\Delta H > 0$ ).

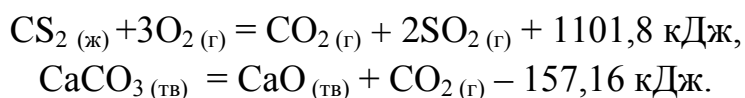
Энтальпия системы является экстенсивным параметром и зависит от количества вещества, температуры и давления, поэтому изменение энтальпии в результате химической реакции определяют при стандартных условиях.

Стандартные условия: Давление – 760 мм рт. ст. = 101325 Па

Температура – 298 К  $\approx 25^\circ\text{C}$

Значения  $\Delta H$  зависят от природы веществ, и от условий их существования, и от характера рассматриваемого процесса. Поэтому их принято унифицировать, относя к так называемому стандартному состоянию. Под последним подразумевают стандартные значения давления и температуры, для кристаллических и жидких веществ их устойчивое состояние при  $p=1$  атм., а для газов их состояние под атмосферным давлением и при условии, что они обладают свойствами, присущими им при очень низких давлениях, т.е. являются идеальными газами. Для веществ в растворе принимают их концентрацию  $C(X) = 1$  моль/л, причем предполагается, что раствор ведет себя, как и при весьма небольших (точнее при бесконечно малых) концентрациях, т.е. является идеальным раствором.

Стандартная энтальпия реакции ( $\Delta H^\circ_p$ ) представляет собой энергетическую характеристику химической реакции, проводимой в стандартных условиях. Химические уравнения реакции, для которых указано значение энтальпии реакции, называют термохимическими уравнениями. Например:



В термодинамических расчетах для оценки энергетического состояния веществ используют понятие стандартных энтальпий образования этих веществ.

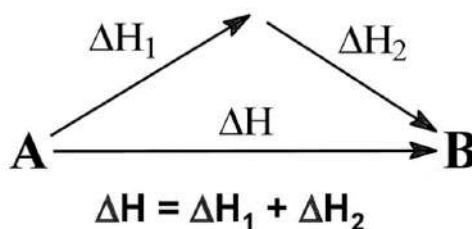
Стандартная энтальпия образования простых веществ ( $\Delta H^\circ_{298}$ ) в их наиболее термодинамически устойчивом агрегатном и аллотропном состоянии при стандартных условиях принимается равной нулю.

Стандартная энтальпия образования сложного вещества ( $\Delta H^\circ_{298}$ ) равна энтальпии реакции получения 1 моль данного вещества из простых веществ при стандартных условиях. Значение стандартной энтальпии образования сложного вещества зависит от природы вещества и его агрегатного состояния. Числовые значения стандартных энтальпий образования являются справочными величинами.

## Закон Гесса и его следствия

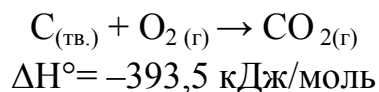
Важнейшим постулатом термохимии является **закон Гесса**, или закон постоянства сумм тепловых эффектов реакций, установленный в 1840 г. русским химиком Германом Ивановичем Гессом: *Тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов реакции и не зависит от пути реализации процесса, т.е. от пути перехода от начального состояния к конечному.*

Закон Гесса можно проиллюстрировать схемой:  $A = B (\Delta H)$

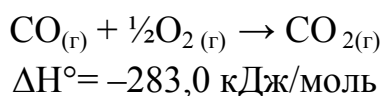


Образование соединения В представлено двумя путями: непосредственным синтезом из компонентов ( $\Delta H$ ) или через стадию образования промежуточного соединения ( $\Delta H_1$ ), которое ( $\Delta H_2$ ) дает тот же конечный продукт. В соответствии с законом Гесса тепловой эффект прямого синтеза В равен сумме тепловых эффектов реакций с участием промежуточного продукта, т.е.  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ .

Закон Гесса, хотя и был сформулирован раньше первого закона термодинамики, по сути, является его следствием и отражает тот факт, что тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии или энтальпии, которые есть функции состояния, не зависящие от пути перехода из одного состояния в другое. Закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты реакций, если по какой-либо причине это невозможно сделать экспериментально. Для этого «неизмеряемую» реакцию нужно скомбинировать из нескольких «измеряемых». Например, непосредственно измерить тепловой эффект реакции  $C_{(тв.)} + \frac{1}{2}O_{2(г)} \rightarrow CO_{(г)}$  при сжигании твердого углерода в эквивалентном количестве кислорода не удастся, поскольку наряду с CO всегда образуется и  $CO_2$ . Однако тепловой эффект данной реакции можно рассчитать, измерив его у двух других реакций:



и



Вычитая из первого уравнения второе, получим искомое уравнение и искомый тепловой эффект:  $C_{(тв.)} + \frac{1}{2}O_{2(г)} \rightarrow CO_{(г)}$ ,  $\Delta H^\circ = -110,5 \text{ кДж/моль}$ .



**Энтальпия реакции образования** равна разности алгебраической суммы энтальпий образования всех продуктов реакции и алгебраической суммы энтальпий образования всех исходных веществ:

$$\Delta H_{p,f}^0 = \sum v_j \Delta H_{f,j}^0 - \sum v_i \Delta H_{f,i}^0$$

где  $\Delta H_j^0$ ,  $\Delta H_i^0$  – энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ,  $v_j$ ,  $v_i$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции. Причем следует учесть, что  $\Delta H^0$  образования простых веществ равна нулю.

**Энтальпия реакции сгорания** равна разности алгебраической суммы теплот сгорания исходных веществ и алгебраической суммы теплот сгорания конечных продуктов реакции:

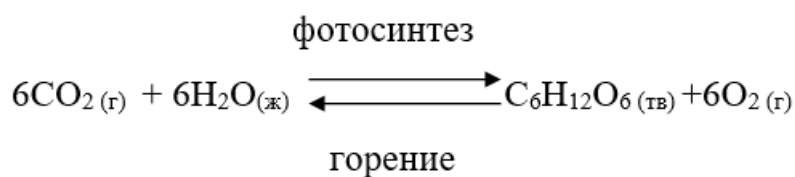
$$\Delta H_{p,cr}^0 = \sum v_i \Delta H_{cr,i}^0 - \sum v_j \Delta H_{cr,j}^0$$

где  $\Delta H_i^0$ ,  $\Delta H_j^0$  – теплоты сгорания исходных веществ и продуктов реакции,  $v_i$ ,  $v_j$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции. Причем следует учесть, что теплота сгорания высших оксидов (например,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ) принимается равной нулю.

Это следствие позволяет вычислять энтальпии различных реакций (в том числе и биохимических, осуществление которых *in vitro* невозможно), используя табличные данные стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ.

Энтальпия прямой реакции численно равна энтальпии обратной реакции, но противоположна по знаку:  $\Delta H_{пр. \text{ реакции}}^0 = -\Delta H_{обр. \text{ реакции}}^0$

Например, рассчитаем стандартную энтальпию реакции фотосинтеза глюкозы, которая является обратной реакцией горения глюкозы:



$$\Delta H_{\text{фотосинтеза}} = -\Delta H_{\text{горения}}; \Delta H_{\text{горения}}(C_6H_{12}O_6 (тв)) = -1273 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{фотосинтеза}}(C_6H_{12}O_6 (тв)) = -(-1273) = +1273 \text{ кДж/моль.}$$

Закон Гесса и следствия, вытекающие из него, широко используется для ведения термохимических расчетов различных химических реакций.

Располагая значениями тепловых эффектов образования, сгорания, растворения, парообразования и т.д., можно с помощью закона Гесса рассчитать теплоты самых разнообразных процессов, в частности таких, экспериментальное изучение которых затруднительно или вообще невозможно.

## Второй и Третий законы термодинамики. Энтропия

Первый закон термодинамики не позволяет судить о способности физических и химических процессов к самопроизвольному протеканию.

**Самопроизвольным**, или **спонтанным**, является процесс, который совершается в системе без затраты работы извне и который уменьшает работоспособность системы после своего завершения. На основании первого закона термодинамики можно сформулировать один из принципов самопроизвольности протекания процессов в системе, заключающийся в стремлении системы к минимуму энергии за счет выделения энергии в окружающую среду. Этот энергетический принцип особенно важен для простых систем, которые можно рассматривать как единую частицу.

Наиболее характерной чертой для макросистем является то, что пространственное расположение и движения образующих ее микрочастиц в большей или меньшей степени являются беспорядочными.

Представление о степени беспорядка можно получить, если мысленно выделить в решетке твердого тела объем, занимаемый атомом, колеблющимся около своего равновесного положения (узла кристаллической решетки) и фиксировать амплитуды его колебания от самых низких температур до температуры плавления. Чем ниже температура, тем эта амплитуда меньше. При температуре абсолютного нуля ( $0^\circ\text{K}$ ) атом займет положение узла кристаллической решетки и, как говорят, «замерзнет» в этом положении. Остальные атомы также примут подобное состояние. Число таких микросостояний системы, которые осуществляют данное макросостояние, называется его вероятностью  $W$ . При  $0^\circ\text{K}$  число микросостояний системы минимально, т.е. атомы занимают единственное, точно определенное положение – узел кристаллической решетки, и вероятность данного макросостояния  $W=1$ . Такое состояние системы называют упорядоченным. Нагревание сопровождается увеличением колебательного движения атомов около равновесных положений, система осуществляется большим набором микросостояний (большим беспорядком), тем самым  $W>1$ . Для описания степени беспорядка используется особая термодинамическая функция, называемая **энтропией**, и обозначаемая буквой  $S$ . Это понятие (от греч. «эн» – «в», «внутри» и «тропе» – «поворот», «превращение») ввел немецкий физик Рудольф Клаузиус.

Молекулярную природу энтропии раскрыл австрийский физик Людвиг Больцман. Связь энтропии с молекулярным хаосом он описал уравнением:  $S=k \cdot \ln W$ , где  $k$  – постоянная величина, названная константой Больцмана, которая связана с газовой постоянной соотношением:  $k=R/N_a=1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

При температуре абсолютного нуля  $W = 1$ ,  $S = 0$ . Планк, выдвинул постулат о том, что *при абсолютном нуле ( $0^\circ\text{K}$ ) энтропия  $S_0$  чистого кристаллического вещества без дефектов в кристаллической решетке равна 0*. Этот постулат Планка настолько важный, что получил название **третьего закона термодинамики**.

С повышением температуры и увеличением объема системы энтропия возрастает. Энтропия системы скачкообразно изменяется при фазовых переходах вещества. Она повышается при плавлении, так как разрушается упорядоченная кристаллическая решетка, и, особенно, при испарении, поскольку резко возрастает объем, доступный для хаотического движения молекул. Сопровождаются ростом энтропии и процессы расширения (например, газа) и растворения кристаллов, и химическое взаимодействие, протекающее с увеличением объема (например, диссоциация соединения), когда вследствие роста числа частиц неупорядоченность возрастает. Процессы же конденсации и кристаллизации вещества, химическая реакция, протекающая с уменьшением объема (например, полимеризация) наоборот, приводят к снижению энтропии системы. Изменение энтропии для изотермических процессов определяется уравнением:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T},$$

где  $Q$  – теплота изотермического процесса, отнесенная к абсолютной температуре  $T$  процесса. Знак неравенства относится к необратимым процессам, а знак равенства – к обратимым процессам.

Чтобы энтропии веществ были сравнимы (для сопоставления и определения энтропии в различных процессах, в том числе и химических реакциях), их, как и тепловые эффекты принято относить к определенным условиям. Чаще всего значения  $S$  определяют при  $t = 25^\circ\text{C}$  и  $p = 1\text{ атм}$  (что соответствует стандартным условиям); при этом газы считают идеальными, а для растворов (и ионов в растворах) принимают их состояние при концентрации, равной единице, предполагая, что раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора. Энтропия при этих условиях обозначается  $S^\circ_{298}$  и называется стандартной энтропией  $S^\circ_{298}$  (Дж/моль·К). Часто пользуются и условным названием энтропийная единица (э.е.):  $1 \text{ э.е.} = 1 \text{ кал/моль}\cdot\text{K}$  ( $1 \text{ кал} = 4,18 \text{ Дж}$ ). Значение энтропии для стандартных состояний веществ приведены в справочниках термодинамических величин и сравнимы по значению с  $S^\circ_{298}(\text{H}^+_{(\text{p.})})$ , принятой равной нулю (что объясняет отрицательные значения  $S^\circ_{298}$  для некоторых ионов).

Наряду со значениями  $S^\circ_{298}$  пользуются и величинами  $S^\circ_T$ . Их тоже называют стандартными, однако высокотемпературные значения известны для сравнительно небольшого числа веществ.

Значение энтропии реакции может быть найдено с использованием следствия из закона Гесса, по формуле:  $\Delta S_p^0 = \sum v_j S_j^0 - \sum v_i S_i^0$ , где  $S_j^0$ ,  $S_i^0$  – значения энтропии образования продуктов реакции и исходных веществ,  $v_j$ ,  $v_i$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Критерий самопроизвольности процесса устанавливается вторым законом термодинамики, который был сформулирован Клаузиусом в 1850г.

**Второй закон (начало) термодинамики** определяет направленность и пределы протекания самопроизвольных процессов, в том числе и биохимических: *В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться процессы, при которых энтропия системы возрастает, т.е.  $\Delta S > 0$ .*

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

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

Таким образом, изменение энтропии является однозначным критерием самопроизвольности реакции, протекающей в изолированной системе:

$\Delta S > 0$  – реакция протекает самопроизвольно;

$\Delta S = 0$  – реакция находится в состоянии равновесия;

$\Delta S < 0$  – реакция самопроизвольно не протекает.

## Энергия Гиббса и направление химических реакций

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

Энергия Гиббса (или изобарно – изотермический потенциал) является обобщенной функцией состояния системы, учитывающей энергетику. Названа она в честь одного из основателей химической термодинамики, американского ученого Джозайи Уилларда Гиббса.

Изменение энергии Гиббса для биохимических процессов в условиях, отличных от стандартных, можно рассчитать на основе экспериментальных значений  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для этих процессов по уравнению:

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

где  $\Delta H$  – характеризует полное изменение энергии системы при  $p, T = \text{const}$  и отражает стремление системы к минимуму энергии (энтальпийный фактор);  $T\Delta S$  – характеризует ту часть энергии, которую нельзя превратить в работу, и отражает стремление системы к максимуму неупорядоченности (энтропийный фактор);  $\Delta G$  – характеризует ту часть энергии, которую можно перевести в работу, и является термодинамическим критерием самопроизвольного протекания любых процессов при  $p, T = \text{const}$ .

Если в уравнение для расчета свободной энергии Гиббса ввести значение  $\Delta H^\circ_p$  и  $\Delta S^\circ_p$ , найденные с использованием следствия из закона Гесса, то мы получаем формулу для расчета  $\Delta G$  реакции, протекающей в стандартных условиях:  $\Delta G^\circ_p = \sum \nu_j \Delta G^\circ_j - \sum \nu_i \Delta G^\circ_i$ , где  $\Delta G^\circ_j$ ,  $\Delta G^\circ_i$  – значения энергии Гиббса продуктов реакции и исходных веществ,  $\nu_j$ ,  $\nu_i$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

В термодинамических расчетах используют значения энергии Гиббса, измеренные при стандартных условиях ( $\Delta G^\circ$ , кДж/моль). Данные величины приведены в справочниках термодинамических величин. Для простых веществ в термодинамически устойчивой форме стандартная энергия Гиббса их образования принята равной нулю.

Рассчитав  $\Delta G$  химической реакции, можно не производя экспериментов, дать ответ о принципиальной (термодинамической) возможности (или невозможности) ее протекания:

$\Delta G < 0$  – реакция протекает самопроизвольно;

$\Delta G = 0$  – реакция находится в состоянии равновесия;

$\Delta G > 0$  – несамопроизвольная реакция (самопроизвольна обратная реакция).

Знак  $\Delta G$ , а значит, и самопроизвольность реакции зависит от величины соотношения  $\Delta H$  и  $T\Delta S$ . Самопроизвольное осуществление реакции ( $\Delta G < 0$ ) возможно в следующих случаях (табл. 5):

$\Delta H < 0$  (экзотермический процесс) и в то же время  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , т.е. при экзотермических процессах знаки  $\Delta H$  и  $\Delta G$  совпадают, что означает возможность протекания процесса независимо от знака  $\Delta S$ ;

$\Delta H > 0$  (эндотермический процесс) и  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ , тогда возрастание энтальпии компенсируется значительно большим ростом энтропийного фактора, что осуществимо при высоких температурах или при реакциях с участием газовой фазы, когда наблюдается значительное увеличение энтропии. Этим и объясняется возможность протекания эндотермических реакций, что не согласуется с принципом Берто о самопроизвольности только экзотермических реакций. Судить о направлении процесса по знаку изменения энтальпии в соответствии

с этим признаком можно лишь: а) при низких температурах (при  $T \rightarrow 0$ ,  $T\Delta S \rightarrow 0$ , и  $T\Delta S \ll \Delta H$ ), когда знаки изменения свободной энергии и энтальпии совпадают; б) в конденсированных системах, в которых в процессе взаимодействия энтропия меняется незначительно (беспорядок не может существенно возрасти, если, например, одно кристаллическое вещество превращается в другое кристаллическое вещество). Поэтому при низких температурах и в конденсированных системах возможно лишь протекание экзотермических реакций ( $\Delta G < 0$ , когда  $\Delta H < 0$ ).

Таблица 5

**Возможность протекания реакции в зависимости от знака  $\Delta H$  и  $\Delta S$  и температуры**

Знак $\Delta H$	Знак $\Delta S$	Знак $\Delta G$	Самопроизвольность реакции	Пример
–	+	Всегда «–»	Самопроизвольна при любых температурах	$2O_{3(r)} \rightarrow 3O_{2(r)}$
+	–	Всегда «+»	Несамопроизвольна при любых температурах	$O_{2(r)} \rightarrow 2O_{3(r)}$
–	–	«–» при низких температурах «+» при высоких температурах	Самопроизвольна при низких температурах, несамопроизвольна при высоких температурах	$2H_{2(r)} + O_{2(r)} \rightarrow 2H_2O_{(r)}$
+	+	«+» при низких температурах, «–» при высоких температурах	Несамопроизвольна при низких температурах, самопроизвольна при высоких температурах	$2H_2O_{(r)} \rightarrow 2H_{2(r)} + O_{2(r)}$

## Основы биоэнергетики

Протекание жизненных процессов требует затрат энергии. Источником энергии для живых организмов служит пища. Главными компонентами пищи являются жиры, белки и углеводы, окисление которых сопровождается выделением энергии. В медицине энергетическую характеристику продуктов питания принято считать в калориях. Поскольку пища – разнородная смесь, ее калорийность, как правило, приводят в виде средних значений на 100 г.

Калорийностью питательных веществ – называется энергия, выделяемая при полном окислении (сгорании) 1 г. питательных веществ. Взаимосвязь между единицами энергии выражается соотношением: 1 калория = 4,18 Дж

Хорошо известная всем калорийность пищевых продуктов – не что иное, как теплота их сгорания, которую можно измерить экспериментально.



Начало таким измерениям положили Антуан Лавуазье и Пьер Симон в 1780г. Определяя при помощи калориметра количество теплоты, выделенное морской свинкой, они установили, что окисление пищи в организме и вне его, дает близкие тепловые эффекты. На основании этих опытов был сделан важный вывод: живой организм выделяет теплоту за счет окисления в нем пищи кислородом воздуха. Это позволило объяснить различие в цвете артериальной и венозной крови, а в дальнейшем послужило исходным пунктом к открытию первого закона термодинамики. Конечно, окисление питательных веществ в организме протекает совсем не так, как в калориметре. Это сложные многостадийные процессы с участием биологических катализаторов (ферментов). Однако, согласно закону Гесса, теплота, выделяемая при окислении питательных веществ, не зависит от того, окисляется она в организме или в калориметре, если продукты ее окисления одинаковы. Наибольшую энергетическую ценность имеют жиры, при окислении которых выделяется 37,7–39,8кДж/г (9,3ккал/г). В процессе усвоения углеводов в организме человека выделяется 16,5–17,2 кДж/г (4,1ккал/г). На этом же уровне находится и калорийность белков.

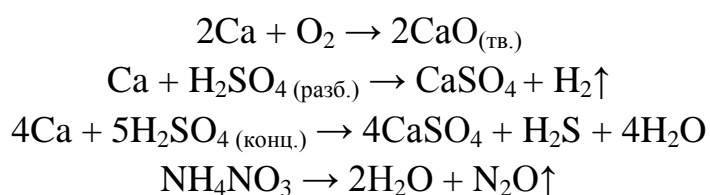
Информация о выделении теплоты очень важна для понимания путей преобразования различных веществ в энергию в живых организмах.

В основе научной диетологии лежит соответствие калорийности пищевого рациона энергозатратам человека. Биоэнергетику организма можно регулировать не только с помощью выбора отдельных продуктов, но, главным образом, их сочетанием.

Зная основные термодинамические закономерности, химический состав продуктов питания и энергетические характеристики питательных веществ, врач должен уметь с учетом суточной потребности человека в энергии и на основе энергетического баланса его жизнедеятельности составить оптимальный рацион питания (энергоменю).

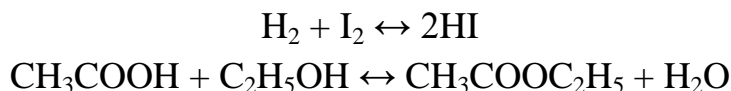
### Химическое равновесие

Химические реакции бывают обратимыми и необратимыми. **Необратимыми** называются реакции, которые протекают только в одном направлении до полного израсходования одного из реагирующих веществ.



Критериями необратимости процесса можно считать выделение газа в процессе реакции, образование твердых и малодиссоциирующих соединений. Однако в природе необратимых реакций меньше, чем обратимых.

**Обратимыми** называются процессы, в которых одновременно протекают две взаимно противоположные реакции – прямая и обратная. Например,

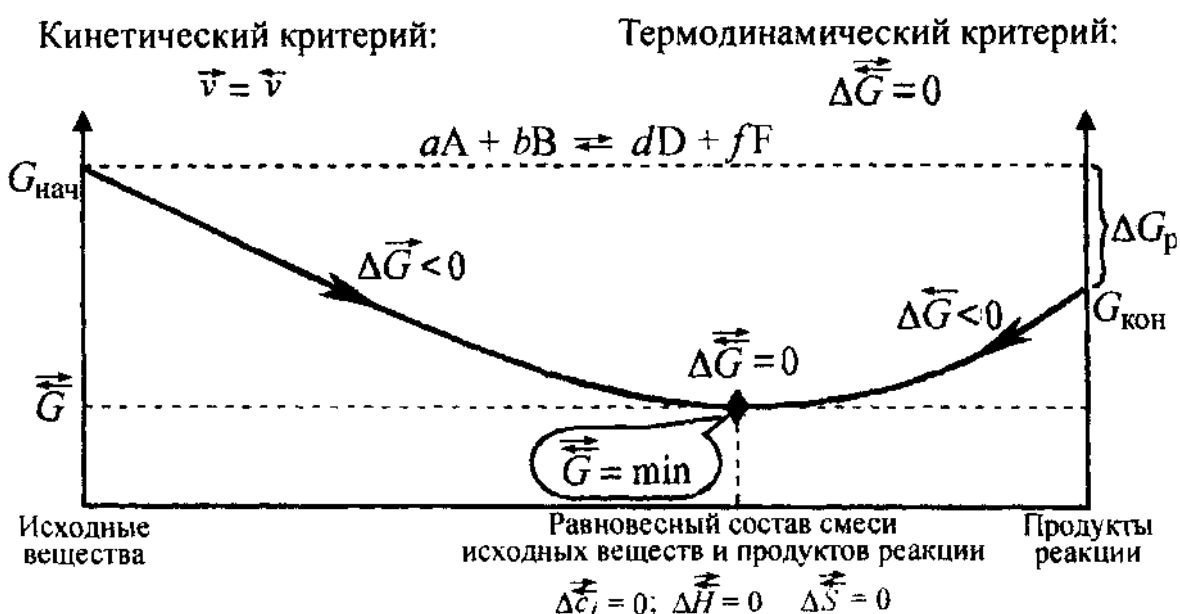


Главная особенность протекания обратимых реакций заключается в стремлении достичь динамического равновесия, так как это состояние возникает и поддерживается вследствие протекания реакций в двух противоположных направлениях с одинаковыми скоростями.

**Химическое равновесное состояние** системы характеризуется:

- равенством скоростей прямой и обратной реакции;
- отсутствием изменений величин параметров и функций состояния системы: концентрации реагентов, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для прямой и обратной реакций.

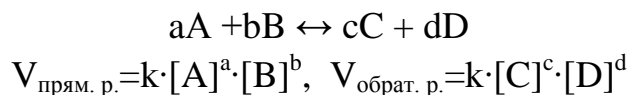
Поскольку в состоянии химического равновесия система достигает минимально возможного значения энергии Гиббса, то реакция, которая приводит в данных условиях к состоянию равновесия, всегда самопроизвольна. Рассмотрим на графике изменение энергии Гиббса в закрытой системе в обратимой химической реакции ( $p, T = \text{const}$ ) (рис. 4.1).



**Рис. 4.1** Изменение энергии Гиббса в закрытой системе в обратимой химической реакции ( $p, T = \text{const}$ )

В этом случае изменение энергии Гиббса в системе характеризуется минимальным значением, к которому возможен подход, как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции.

Так как в состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции равны, то, используя закон действующих масс, выразим значение скоростей прямой ( $V_1$ ) и обратной реакций ( $V_2$ ) :



Где  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$  – равновесные концентрации реагентов и продуктов обратимой реакции,  $a, b, c, d$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Равновесными концентрациями называются концентрации всех веществ системы, которые устанавливаются в ней при наступлении состояния химического равновесия.

Соотнеся скорости обратной и прямой реакции, получаем:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

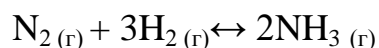
Так как рассматриваемые реакции являются противоположными друг другу, то и значение отношения констант их скоростей и равновесных концентраций реагентов и продуктов реакции есть величина постоянная.

$$(\text{для реакции } aA + bB \leftrightarrow cC + dD) \quad K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Величина  $K_c$ , равная отношению произведений равновесных концентраций к произведению равновесных концентраций реагентов, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов, называется константой равновесия обратимой реакции.

**Константа химического равновесия** ( $K_c$ ) обратимого процесса равна отношению произведения равновесных концентраций конечных продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степени, равной стехиометрическим коэффициентам соответствующих химических веществ в химической реакции.

Константа равновесия ( $K_p$ ) для обратимых реакций, проходящих в газовой фазе, может быть также выражена отношением произведений парциального давления продуктов реакции к произведению парциального давления реагентов, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов. Например, для реакции:



Константы равновесия могут быть записаны следующим образом:

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{N}_2}} \quad K_c = \frac{C_{\text{NH}_3}^2}{C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3}$$

Связь между константами равновесия, выраженными через величины парциального давления и равновесных концентраций реагентов и продуктов реакции, отражена в формуле:  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta \nu}$ , где  $\Delta \nu = \sum \nu_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}}$ .

В случае гетерогенных реакций в выражение константы химического равновесия входят парциальные давления (или концентрации) только газообразных участников реакции. Парциальные давления и концентрации веществ в твердом и жидком состояниях принимаются за единицу, так как их химические потенциалы равны. Для выражения константы равновесия ( $K_a$ ) обратимых реакций растворов электролитов, значения равновесных концентраций заменяют на равновесные активности:

$$K_a = \frac{a_c^c \cdot a_d^d}{a_a^a \cdot a_b^b},$$

где  $a = C(x) \cdot \gamma$ ,  $\gamma$  – коэффициент активности (для реакции  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ )

Значение константы равновесия определяет положение равновесия, т.е. относительное содержание исходных веществ и конечных продуктов реакции, находящейся в состоянии равновесия.

Если  $K_c > 1$ , то в системе выше содержание конечных продуктов реакции, т.е. положение равновесия смещено в сторону прямой реакции.

Если  $K_c < 1$ , то в системе выше содержание исходных веществ, т.е. положение равновесия смещено в сторону обратной реакции.

Величина изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) связана с константой равновесия обратимой реакции уравнением, выведенным Вант Гоффом в 1885г. Он доказал, что между константой равновесия и энергией Гиббса обратимой реакции существует логарифмическая зависимость:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad \text{или} \quad \Delta G = -2,303RT \lg K$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура (К).

Это уравнение дает возможность, зная  $\Delta G$ , вычислить константу равновесия, и, наоборот, по экспериментально найденному значению константы равновесия рассчитать  $\Delta G$  реакции.

Пользуясь уравнением изотермы химической реакции  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

можно определить, в каком направлении и до какого предела может протекать реакция в конкретных условиях при заданном составе исходных реагентов и продуктов реакции. Это же уравнение позволяет определить, какими должны быть условия реакции и состав исходной смеси, чтобы реакция протекала в нужном направлении и до рассчитанного предела.

Константы равновесия обратимых реакций зависят от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависят от концентрации ( $K_c$ ), активности ( $K_a$ ), давления ( $K_p$ ) реагирующих веществ.

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

## Принцип Ле Шателье. Влияние условий на равновесие

Влияние изменения условий на химическое равновесие определяется **принципом Ле Шателье**: *Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать воздействие путем изменения концентрации реагентов, давления и температуры в системе, то равновесие всегда смещается в направлении той реакции, протекание которой ослабляет это воздействие.*

**Влияние изменения концентрации реагентов.** В соответствии с принципом Ле Шателье введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо реагента вызывает сдвиг равновесия в том направлении, при котором его концентрация уменьшается. Поэтому избыток исходного вещества (исходных веществ) вызывает смещение равновесия вправо, увеличивая степень превращения других реагентов; добавление продукта (продуктов) реакции вызывает смещение равновесия влево, т.е. уменьшение степени полноты ее протекания. Так, избыток кислорода увеличивает степень превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  при контактном получении триоксида серы – возрастание концентрации молекул веществ ускоряет ту реакцию, которая их израсходует. В целях повышения выхода продуктов реакции, во многих случаях смещение равновесия в сторону продуктов взаимодействия можно осуществить и их удалением из реакционной зоны, связывая их в малодиссоциирующие, труднорастворимые или нелетучие вещества. Так, введение в равновесную систему:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  водоотнимающих веществ (например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) позволяет сместить равновесие этой реакции вправо, т.е. в сторону образования продуктов реакции. Таким образом, при изменении в равновесной системе

концентрации любого из реагентов, исходное соотношение концентраций реагентов и величина константы равновесия в состоянии последующего равновесия не изменятся, хотя положение равновесия сместится в ту или иную сторону.

**Влияние изменения давления в системе.** Давление не изменяет величины константы равновесия обратимой реакции, так как она зависит только от температуры и природы реагирующих веществ, следовательно, с давлением меняется  $\Delta G$  реакции. Повышение давления в системе смещает химическое равновесие в направлении реакции, идущей с образованием меньшего числа молей газообразных веществ, т.е. в сторону уменьшения объема, а понижение давления в системе вызывает сдвиг равновесия в противоположную сторону. При равном числе молей газообразных исходных веществ и продуктов реакции изменение давления не смещает химическое равновесие. Влияние давления на химическое равновесие при  $T = \text{const}$  показано схемой, где в первом случае рассмотрена реакция, сопровождающаяся уменьшением объема; а во втором – реакция, сопровождающаяся увеличением объема (рис. 4.2).

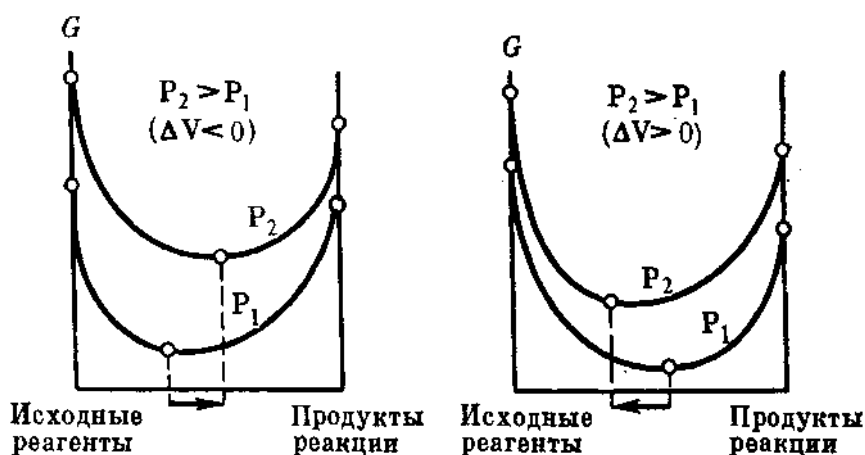


Рис. 4.2. Влияние изменения давление на равновесие

Чем меньше абсолютное значение изменения объема в системе, тем меньше влияние давления на равновесие. Поэтому при небольших значениях давления оно не влияет на равновесие системы. В гетерогенных процессах объемом конденсированной фазы можно пренебречь, однако, при сверхвысоких давлениях объем газов становится соизмеримым с объемом твердых тел и жидкостей. Если рассматривать реакции, в которых среди реагентов нет газообразных продуктов, например, процесс модификационного превращения  $C_{(\text{графит})} \rightarrow C_{(\text{алмаз})}$ , так как в данном случае изменение объема ничтожно мало, то даже для незначительного сдвига равновесия вправо требуется весьма значительное изменение (повышение) давления. Для точного учета влияния давления на равновесие реакций, особенно при высоких давлениях, следует принимать во внимание изменение величины объема с давлением; так, если по мере повышения



давления абсолютное значение изменения объема уменьшается, то будет уменьшаться и эффект действия давления в системе.

**Влияние изменения температуры в системе.** В соответствии с принципом Ле Шателье нагревание вызывает смещение равновесия в сторону того из двух встречных процессов, протекание которого сопровождается поглощением теплоты, т.е. в сторону эндотермической реакции. Понижение температуры приводит к противоположному эффекту: равновесие смещается в сторону того процесса, протекание которого сопровождается выделением тепла, в сторону экзотермической реакции. Из этого следует, что для суждения о влиянии температуры необходимо знать тепловой эффект изучаемого процесса. Как уже говорилось ранее, тепловой эффект реакции может быть определен опытным путем или по закону Гесса. Направление смещения и его степень определяются знаком и величиной теплового эффекта; чем больше  $\Delta H$ , тем значительнее влияние температуры; наоборот, если  $\Delta H$  близко к нулю, то и температура практически не влияет на равновесие. На схеме отражено влияние температуры на химическое равновесие при  $p = \text{const}$ , где первая зависимость приведена для эндотермической реакции, вторая – для экзотермической реакции (рис. 4.3).

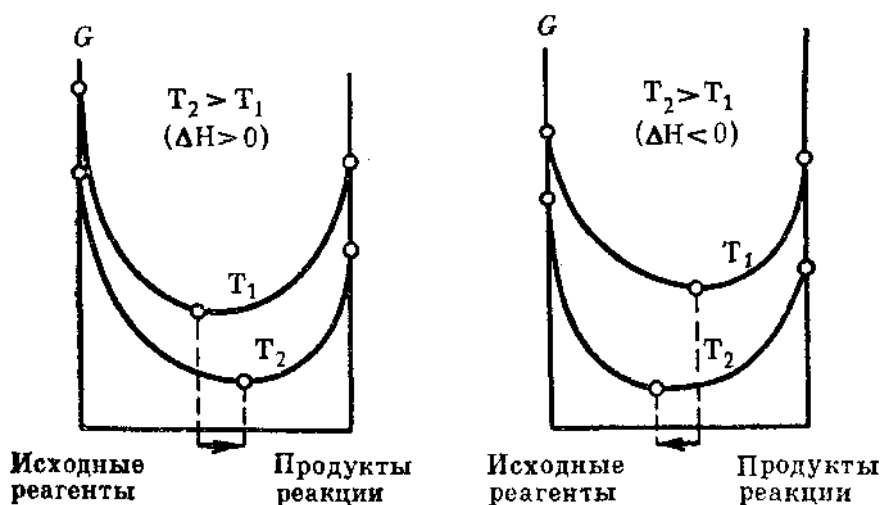


Рис. 4.3. Влияние изменения температуры на равновесие

Законы наступления, сохранения и смещения динамического равновесия справедливы не только для химических и физико-химических процессов, но и имеют аналоги в живой природе. Соблюдение этого принципа в живых системах позволяет им поддерживать состояние гомеостаза. Основу гомеостаза составляет стационарное состояние системы, причем далекое от равновесия, из-за чего живые системы способны к эволюции.

## **Лабораторная работа** **«Экспериментальное определение тепловых эффектов»**

Количество теплоты измеряют по ее переносу от одного тела к другому. Повышение температуры тела определяется теплоемкостью:

$$C = Q/\Delta T,$$

где  $C$  – теплоемкость,  $Q$  – количество теплоты, полученной телом,  $\Delta T$  – изменение температуры тела.

Соответственно, зная теплоемкость и изменение температуры, можно рассчитать количество теплоты, полученное или выделенное телом.

Тепловые эффекты реакций измеряют с помощью специальных приборов – калориметров. Простейший калориметр – теплоизолированный сосуд с водой, снабженный мешалкой и термометром. Контейнер, в котором протекает исследуемый процесс (например, химическая реакция), помещают в калориметр и регистрируют изменение температуры воды. Зная теплоемкость калориметра, рассчитывают количество выделившейся теплоты.

Определение тепловых эффектов химических процессов является задачей термохимии. Термохимические методы имеют большое значение не только в химических, но и в медико-биологических науках. Энергия, необходимая живым организмам для совершения работы, поддержания постоянной температуры тела и т.д., получается организмом за счет экзотермических реакций окисления, протекающих в клетках. В химических лабораториях применяется простейший калориметр, который состоит из сосуда для проведения химической реакции, помещенного во внешнюю оболочку. Калориметр снабжен термометром, мешалкой для быстрого достижения однородности раствора, и воронкой для введения в сосуд растворов реагирующих веществ. Количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся в калориметре, определяют по общей теплоемкости всех частей калориметра и изменению температуры.

### **Работа 1. Определение теплоты реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием**

Цель работы: научиться определять теплоту реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

**Теплотой нейтрализации** называется количество теплоты, которое выделяется при взаимодействии грамм-эквивалента кислоты с грамм-эквивалентом основания. Нейтрализация 1г-экв. сильной кислоты сильным основанием, в достаточно разбавленном растворе, сопровождается почти одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, отвечающим одному и тому же процес-

су – образованием 1 моля жидкой воды из гидратированных ионов по уравнению:  $\text{H}^+_{\text{aq}} + \text{OH}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ ,  $Q_{\text{нейт.}} = 55,9 \text{ кДж/г-экв.}$

Постоянство теплоты нейтрализации не соблюдается при нейтрализации слабого основания сильной кислотой или наоборот, так как в этих реакциях на тепловой эффект реакции влияет теплота диссоциации слабого электролита.

Выполнение работы. Во взвешенный калориметрический стакан помещают 50 мл 1,0N раствора щелочи и записывают показание термометра. В отдельный стакан отмеряют 60 мл 1,0N раствора соляной кислоты и измеряют его температуру. Поместив мешалку и термометр в калориметрический стакан, его закрывают крышкой. Затем, при перемешивании, вливают через воронку раствор кислоты в калориметр и следят за показаниями термометра, отмечая самую высокую температуру. Результаты опыта записывают в таблицу:

Масса калориметрического стакана, $m_1$ , г.	
Концентрация растворов, моль/л	
Объем раствора щелочи, $V_1$ , мл	
Объем раствора кислоты, $V_2$ , мл	
Температура щелочи, $t^\circ_{\text{щ.}}$	
Температура кислоты, $t^\circ_{\text{к.}}$	
Начальная температура, $t^\circ_1 = 0.5(t^\circ_{\text{щ.}} + t^\circ_{\text{к.}})$	
Температура после нейтрализации $t^\circ_2$	
Общая масса растворов $m_2 = \rho(V_1 + V_2)$	

Вычисления:

Вычисление теплоты, выделившейся в результате реакции, производят по формуле:

$$q = (m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2) \cdot \Delta t, \text{ где } \Delta t = t_2 - t_1$$

Удельную теплоемкость стекла ( $c_1$ ) принять равной 0,753 Дж/г·град., раствора ( $c_2$ ) = 4,184 Дж/г·град., плотность раствора ( $\rho$ ) = 1 г/мл.

Чтобы определить теплоту нейтрализации, необходимо пересчитать выделившуюся теплоту на 1 грамм-эквивалент щелочи, так как кислота взята в избытке.

Расчет производят по формуле:

$$Q_{\text{нейтр}} = \frac{q \cdot 1000}{c_{\text{щелочь}} \cdot V_{\text{щелочь}}}, \text{ Дж/г-экв}$$

Сравнивают опытное и теоретическое значения теплоты нейтрализации и определяют (в %) относительную ошибку опыта:

$$\% = \frac{|Q_{\text{теор}} - Q_{\text{практ}}|}{Q_{\text{теор}}} \cdot 100\% = \frac{|55.9 \cdot 10^3 - Q_{\text{практ}}|}{55.9 \cdot 10^3} \cdot 100\%$$

В отчете о работе следует кратко описать ход определения, внести результаты опыта и расчеты.

## Работа 2. Определение теплоты растворения соли

Цель работы: Определить интегральную теплоту растворения хлорида калия. Определить теплоту растворения и гидратации безводного хлорида кальция.

**Интегральной теплотой растворения** называют количество теплоты, выделяемой или поглощаемой при растворении 1 моля вещества в определенном объеме растворителя. Интегральная теплота растворения электролитов определяется исходя из двух стадий данного процесса: во-первых, поглощения теплоты, которая расходуется на разрушение кристаллической решетки ( $Q_1$ ), и, во-вторых, выделения теплоты вследствие гидратации или сольватации каждого иона молекулами растворителя ( $Q_2$ ):  $Q_{\text{раств.}} = -Q_1 + Q_2$

Выполнение работы: Во взвешенный калориметрический стакан наливают 100мл дистиллированной воды. Отвешивают около 2г хорошо измельченного хлорида калия KCl с точностью до 0,01г. Записывают температуру воды в калориметре и затем, при перемешивании, через воронку прибавляют навеску соли. При растворении соли температура раствора понижается, в результаты опыта записывают ее минимальное значение.

Данные эксперимента записывают в таблицу:

Масса калориметрического стакана, $m_1$ , г.	
Масса воды, $m_2$ , г.	
Навеска соли, $m_3$ , г.	
Температура воды, $t_1$ °	
Температура раствора соли, $t_2$ °	

Теплоту растворения рассчитывают, используя формулу:

$$Q_{\text{раств}} = \frac{(t_2 - t_1) \cdot c \cdot M}{m_3}$$
$$c = m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2$$

где  $M$  – молярная масса соли.

Удельная теплоемкость стекла ( $c_1$ ) и раствора ( $c_2$ ) указана в работе №1. Интегральная теплота растворения хлорида калия  $Q_{\text{раств.}} = -17,577 \text{ кДж/моль}$ .

Таким же образом проводят опыт с безводным хлоридом кальция  $\text{CaCl}_2$ . В калориметрический стакан наливают 50мл дистиллированной воды, отвешивают около 2г хорошо измельченной соли с точностью до 0,01г. Определив теплоту растворения безводного хлорида кальция  $\text{CaCl}_2$ , вычисляют теплоту гидратации этой соли, зная теплоту растворения кристаллогидрата  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $Q_2 = 19,08 \text{ кДж/моль}$ ).

$$Q_{\text{гидр.}} = Q_{1 \text{ р. безв.}} - Q_{2 \text{ р. гидр.}}$$

В отчете о работе кратко опишите ход определения, внесите результаты и расчеты работы.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Теплота сгорания глюкозы равна 2816 кДж/моль; теплота сгорания этилового спирта равна 1236 кДж/моль.

На основании этих данных вычислите тепловой эффект биохимического процесса брожения глюкозы:  $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH(ж) + 2CO_2(г)$ .

2. Рассчитайте изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для реакции окисления NO в NO<sub>2</sub> в стандартных условиях.

а) возможна ли эта реакция при 25<sup>0</sup>С?

б) какой фактор – энтальпийный или энтропийный – определяет знак этой реакции ?

3. Теплота сгорания углеводов и белков в организме человека составляет 4,1ккал/г, жиров – 9,3 ккал/г. Среднесуточная потребность в белках, жирах и углеводах для студентов мужчин составляет соответственно 113; 106 и 451г, для студенток – 96; 90 и 383г. Какова суточная потребность студентов в энергии?

4. Куда сместится равновесие вследствие уменьшения объема в системах:

а)  $4HCl(г) + O_2(г) = 2H_2O(г) + 2Cl_2(г)$ ;

б)  $2NO(г) + O_2(г) = 2NO_2(г)$ .

5. Исходные концентрации CO и паров воды равны 0,03 моль/л. Вычислить равновесные концентрации CO, H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub> в системе:  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ , если равновесная концентрация CO<sub>2</sub> оказалась равной 0,01 моль/л. Вычислить константу равновесия.

6. В каком направлении произойдет смещение равновесия системы:

а)  $2Fe + 3H_2O(г) = Fe_2O_3 + 3H_2$

при уменьшении концентрации паров воды; при увеличении давления?

б)  $2SO_3 = 2SO_2 + O_2$ ;  $\Delta H > 0$

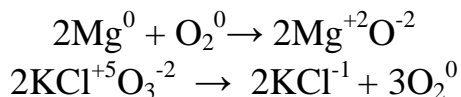
при понижении температуры?

в)  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ;  $\Delta H < 0$

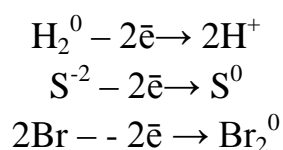
при повышении давления и при понижении температуры?

## 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

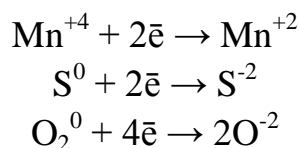
**Окислительно-восстановительными реакциями**, называются реакции в которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений:



В окислительно-восстановительных реакциях электроны от одних атомов, молекул или ионов переходят к другим. Процесс отдачи электронов – **окисление**. При окислении степень окисления повышается:



Процесс присоединения электронов – **восстановление**: При восстановлении степень окисления понижается.



Атомы или ионы, которые в данной реакции присоединяют электроны являются **окислителями**, а которые отдают электроны – **восстановителями** (табл. 6).

Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только окислителями за счет этих атомов, т.к. они уже отдали все свои валентные электроны и способны только принимать электроны. Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы в периодической таблице, к которой относится данный элемент.

Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления могут служить только восстановителями, поскольку они способны лишь отдавать электроны, потому, что внешний энергетический уровень у таких атомов завершён восемью электронами. Минимальная степень окисления у атомов металлов равна 0, для неметаллов – (n–8) (где n- номер группы в периодической системе).

Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями и восстановителями, в зависимости от партнера, с которым взаимодействуют и от условий реакции.

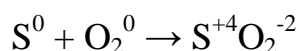


Таблица 6

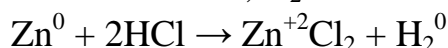
**Важнейшие типичные окислители и восстановители**

Восстановители	Окислители
Металлы, водород, уголь. Окись углерода (II) (CO). Сероводород (H <sub>2</sub> S); оксид серы (IV) (SO <sub>2</sub> ); сернистая кислота H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> и ее соли. Галогеноводородные кислоты и их соли. Катионы металлов в низших степенях окисления: SnCl <sub>2</sub> , FeCl <sub>2</sub> , MnSO <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . Азотистая кислота HNO <sub>2</sub> ; аммиак NH <sub>3</sub> ; гидразин NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ; оксид азота(II) (NO). Катод при электролизе.	Галогены. Перманганат калия(KMnO <sub>4</sub> ); манганат калия (K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> ); оксид марганца (IV) (MnO <sub>2</sub> ). Дихромат калия (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ); хромат калия (K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ). Азотная кислота (HNO <sub>3</sub> ). Серная кислота (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) конц. Оксид меди(II) (CuO); оксид свинца(IV) (PbO <sub>2</sub> ); оксид серебра (Ag <sub>2</sub> O); пероксид водорода (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ). Хлорид железа(III) (FeCl <sub>3</sub> ). Бертолле́това соль (KClO <sub>3</sub> ). Анод при электролизе.

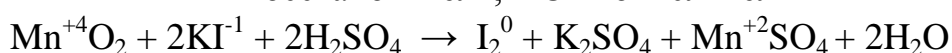
**Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции** – окислитель и восстановитель находятся в разных веществах; обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами:



S – восстановитель; O<sub>2</sub> – окислитель

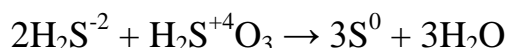


Zn – восстановитель; HCl – окислитель

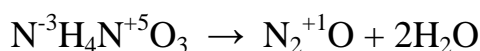


KI – восстановитель; MnO<sub>2</sub> – окислитель.

Сюда же относятся реакции между веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления



Во **внутримолекулярных реакциях** окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле. Внутримолекулярные реакции протекают, как правило, при термическом разложении веществ, содержащих окислитель и восстановитель.

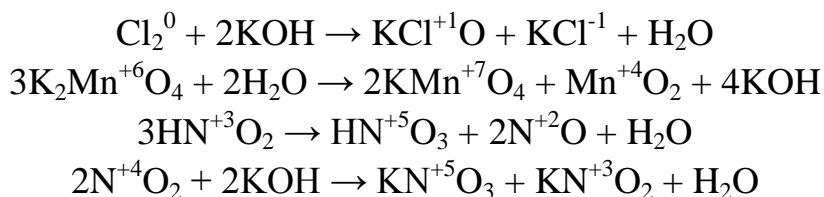


N<sup>+5</sup> – окислитель; N<sup>-3</sup> – восстановитель



N<sup>+5</sup> – окислитель; O<sup>-2</sup> – восстановитель

**Диспропорционирование** – окислительно-восстановительная реакция, в которой один элемент одновременно повышает и понижает степень окисления.

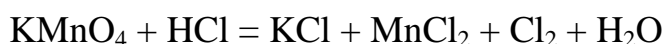


## Методы уравнивания коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях

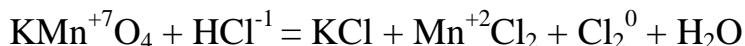
**Электронный баланс** – метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. Число электронов, отданное восстановителем равно числу электронов, получаемых окислителем.

Уравнение составляется в несколько стадий:

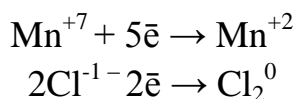
1. Записывают схему реакции.



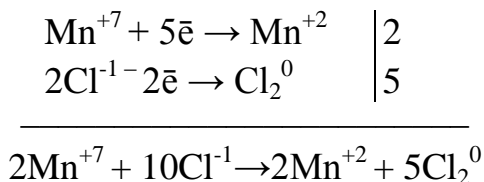
2. Проставляют степени окисления над знаками элементов, которые меняются.



3. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления и определяют число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем.



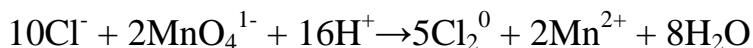
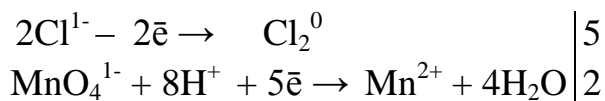
4. Уравнивают число приобретенных и отдаваемых электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления.



5. Подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции.



Электронно-ионный баланс (метод полуреакций) метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между ионами в растворе с учетом характера среды:



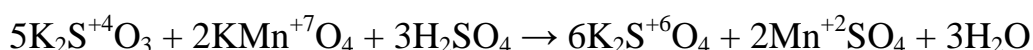
(для уравнивания ионной полуреакции используют  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  или воду)

## Реакции с участием важнейших окислителей

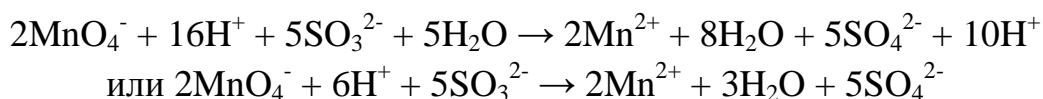
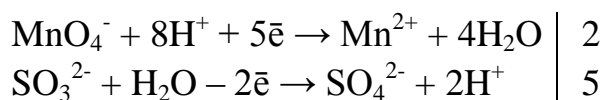
При взаимодействии **перманганата калия** с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от pH среды.



Реакции в кислой среде.

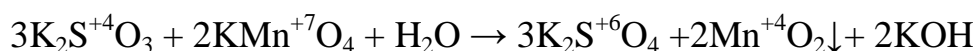


метод полуреакций

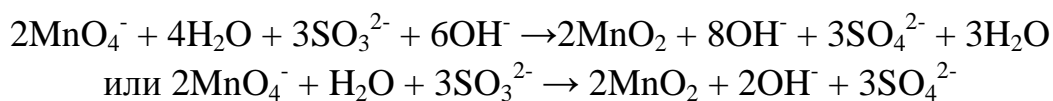
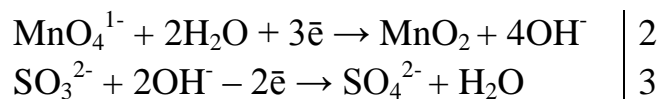


Фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается при добавлении раствора  $\text{K}_2\text{SO}_3$ .

Реакции в нейтральной среде

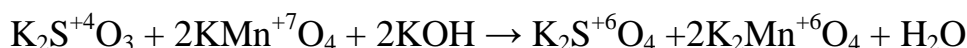


метод полуреакций:

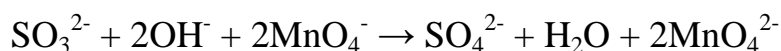
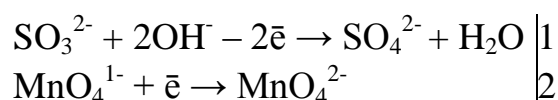


Фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  после окончания реакции обесцвечивается и наблюдается выпадение бурого осадка.

Реакции в щелочной среде.



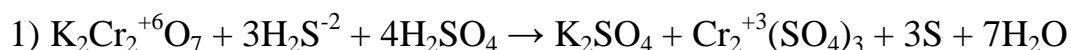
метод полуреакций:



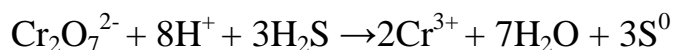
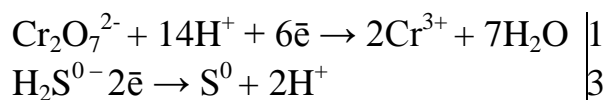
Фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  превращается в зеленоватый раствор  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ .

Реакции с **дихроматом калия** в качестве окислителя. Степень окисления хрома понижается с +6 до +3. Наблюдается изменение окраски реакционной массы с желто-оранжевого цвета до зеленого или фиолетового.

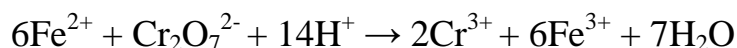
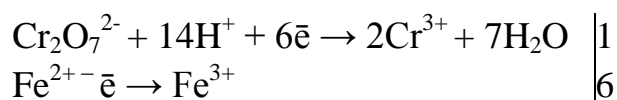
$\text{K}_2\text{CrO}_4$ ( в щелочной среде) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ( в кислой среде)	в кислой среде	$\text{Cr}^{3+}$ (соль) (зеленый раствор)
	в нейтральной среде	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ (серо-зеленый)
	в щелочной среде	$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ (болотно-зеленый)

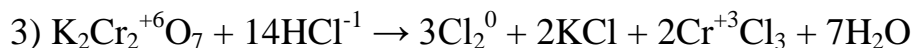


метод полуреакций:

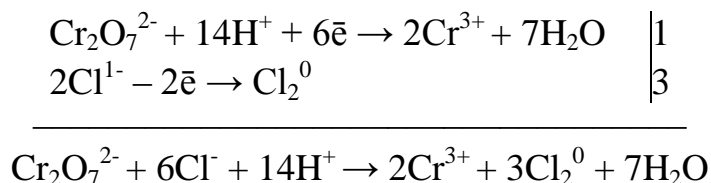


метод полуреакций:



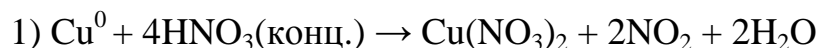


метод полуреакций:

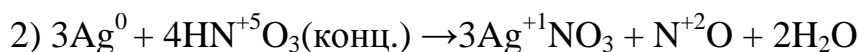
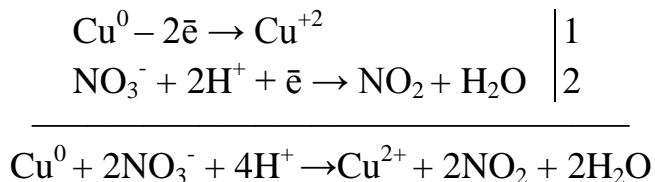


Реакции с **азотной кислотой** в качестве окислителя.

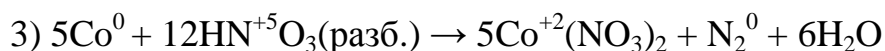
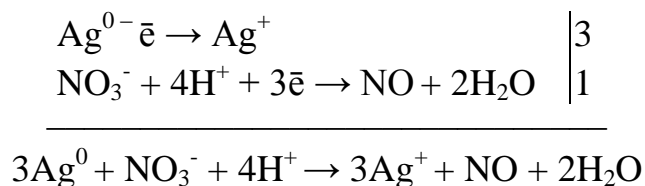
Окислителем в молекуле азотной кислоты является  $\text{N}^{+5}$ , который в зависимости от концентрации  $\text{HNO}_3$  и силы восстановителя принимает от 1 до 8 электронов, образуя  $\text{N}^{+4}\text{O}_2$ ;  $\text{N}^{+2}\text{O}$ ;  $\text{N}_2^{+1}\text{O}$ ;  $\text{N}_2^0$ ;  $\text{N}^{-3}\text{H}_3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ ;



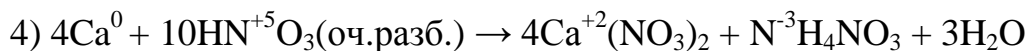
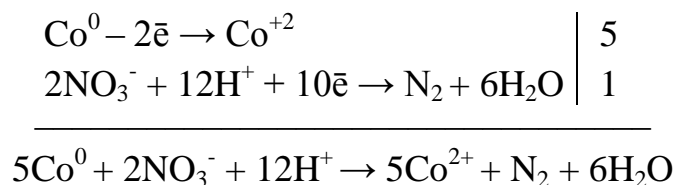
метод полуреакций:



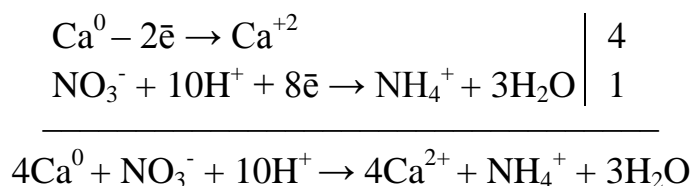
метод полуреакций:



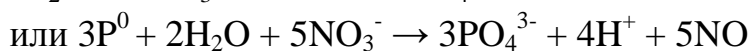
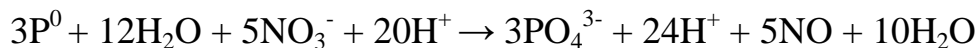
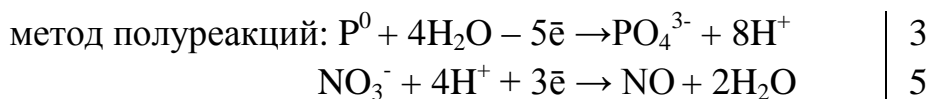
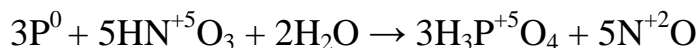
метод полуреакций:



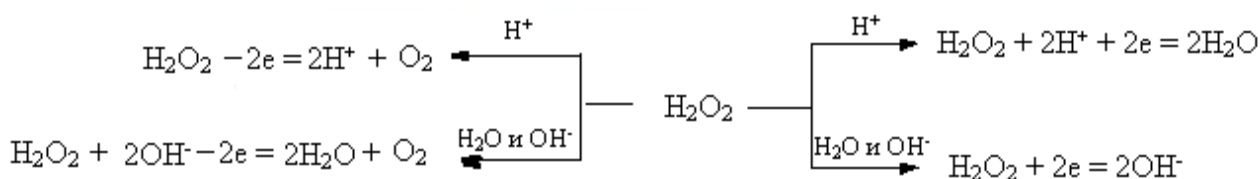
метод полуреакций:



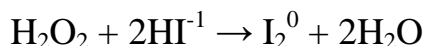
При взаимодействии  $\text{HNO}_3$  с неметаллами выделяется, как правило,  $\text{NO}$ :



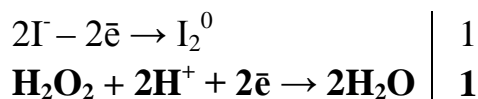
**Пероксид водорода** в окислительно-восстановительных реакциях может быть и окислителем и восстановителем.



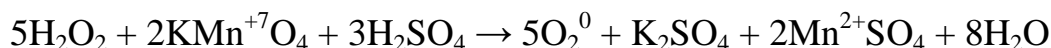
1. Обычно пероксид водорода используют как окислитель:



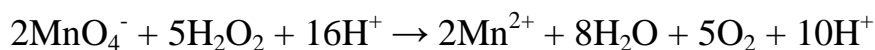
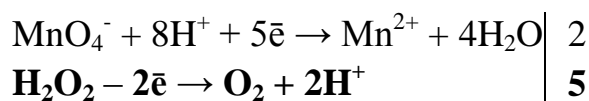
метод полуреакций:



При действии сильных окислителей пероксид водорода может окисляться, образуя кислород и воду.



метод полуреакций:



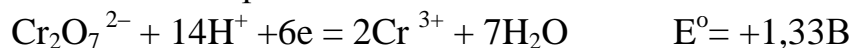
## Окислительно-восстановительный потенциал

Окислительную способность веществ характеризует окислительно-восстановительный потенциал  $E$ . В справочниках приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы  $E^0$ , измеренные относительно обратимого водородного электрода.



В любой окислительно-восстановительной реакции как в исходных веществах, так и в продуктах реакции, имеются сопряженные пары окислитель-восстановитель. Направление окислительно-восстановительной реакции обуславливает тот окислитель, у которого значение электродного потенциала больше.

Например, в смеси веществ:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Cl}_2$  окислителями являются  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Cl}_2$ . Их стандартные окислительно-восстановительные потенциалы соответственно равны:.

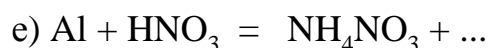
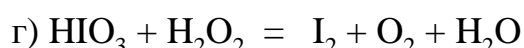
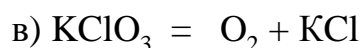
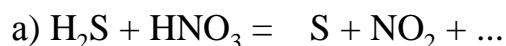


У хлора стандартный электродный потенциал выше, следовательно в стандартных условиях он является более сильным окислителем, чем дихромат калия. Соответственно в смеси веществ при стандартных условиях должна идти реакция:  $2\text{CrCl}_3 + 3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl}$

Окислительно-восстановительные реакции протекают самопроизвольно, если разность стандартных электродных потенциалов окислителя и восстановителя, или э.д.с. окислительно-восстановительной реакции  $\Delta E > 0$ .

### Задачи для самостоятельного решения

1. Составьте электронно-ионные схемы и закончите уравнения следующих реакций:



2. Возможна ли реакция между  $\text{KClO}_3$  и  $\text{MnO}_2$  в кислой среде? Подтвердите ответ значениями окислительно-восстановительного потенциала.

3. Какой из окислителей –  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – является наиболее эффективным по отношению к  $\text{HCl}$  при получении  $\text{Cl}_2$ ?

4. К 50 мл раствора  $\text{KClO}_3$  мл прибавлено 5,00 мл 0,100н. раствора  $\text{FeSO}_4$ , избыток которого затем оттитровали 5,00 мл 0,1100н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Рассчитать массовую долю (%)  $\text{KClO}_3$  в растворе, если плотность ( $\rho$ ) этого раствора равна 1,00.

## Лабораторная работа «Окислительно-восстановительные реакции»

### Реакции межмолекулярного окисления-восстановления.

*Опыт 1.* Поместите в пробирку несколько кусочков медной стружки и облейте их концентрированной азотной кислотой. Обратите внимание на цвет выделяющегося газа и изменение цвета раствора.

*Опыт 2.* Налейте в пробирку 1 мл раствора сероводородной воды, добавьте 1 мл сульфита натрия. Что наблюдается?

*Опыт 3.* Возьмите 2 пробирки, в одну из них налейте бромид калия, а в другую – йодид калия. Добавьте в каждую пробирку по 3-5 капель бензола и по 1–2 мл хлорной воды, встряхните и наблюдайте появление окраски бензольного кольца. Объясните наблюдаемое явление, написав уравнение реакции.

*Опыт 4.* Налейте в две пробирки по 3-4 капли раствора дихромата калия, добавьте в одну из пробирок 2-3 капли 2н раствора серной кислоты, в другую – 2–3 капли 2н раствора щелочи. Обратите внимание на изменение цвета раствора во второй пробирке. Добавьте в обе пробирки нитрита натрия. Дайте объяснение наблюдаемым явлениям.

*Опыт 5.*

а) К подкисленному серной кислотой раствору перманганата калия добавьте раствор сульфита натрия. Как изменится цвет раствора?

б) Проведите эту же реакцию без подкисления. Как в этом случае меняется цвет раствора? Обратите внимание на образование осадка.

в) К сильно щелочному раствору сульфита натрия прибавьте раствор перманганата калия. Как изменится цвет раствора? Влияет ли изменение кислотности среды на протекание исследуемой реакции?

### Окислительно-восстановительная двойственность.

*Опыт 6.*

а) К подкисленному серной кислотой раствору  $\text{KMnO}_4$  добавьте до обесцвечивания раствора  $\text{NaNO}_2$ .

б) К подкисленному серной кислотой раствору йодида калия добавьте несколько капель  $\text{NaNO}_2$ . Что наблюдаете? Какова функция  $\text{NaNO}_2$  в опытах (а) и (б) ?

*Опыт 7.*

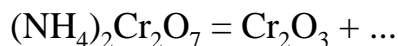
а) К подкисленному серной кислотой раствору  $\text{KMnO}_4$  добавьте небольшой объем раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Обратите внимание на выделение газа; испытайте его предварительно подготовленной тлеющей лучинкой.

б) К подкисленному серной кислотой раствору  $\text{KI}$  добавьте небольшой объем раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Какова функция  $\text{H}_2\text{O}_2$  в опытах (а) и (б)?

### **Реакции диспропорционирования.**

*Опыт 8.* Налейте в пробирку 1 мл перекиси водорода, опустите в горячую воду. Объясните происходящее явление. Напишите уравнение реакции. Определите окислитель и восстановитель.

*Опыт 9.* Несколько кристаллов дихромата аммония поместите в сухую пробирку и нагрейте до начала реакции разложения. Обратите внимание на характер образующихся продуктов реакции и закончите уравнение реакции:



*Опыт 10.* Осторожно нагрейте в сухой пробирке небольшое количество перманганата калия до разложения и закончите уравнение реакции:



Полученную соль растворите в воде. Напишите уравнение реакции.

## 6. СТРОЕНИЕ АТОМА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

В основе атомно-молекулярной теории строения вещества лежит представление о возможности разделения физического тела на малые части, каждая из которых сохраняет химические свойства тела. Эти части были названы молекулами.

Предполагалось, что молекулы сложного состава можно разделить на части, называемые атомами. Атомы в химических реакциях не изменяются. Если допустить существование движущихся атомов и молекул, то можно объяснить многие наблюдаемые на опыте свойства физических тел. При этом считалось, что опытные факты можно истолковать, считая атомы и молекулы точечными телами. Однако в конце XIX – начале XX в. были открыты явления, заставляющие сделать предположение о сложности строения атомов и молекул. Изучение прохождения электрического тока через газы и растворы позволило обнаружить одну из составных частей атома и молекулы – электрон. При изучении прохождения электрического тока через растворы электролита были открыты законы электролиза и введено представление о существовании положительного и отрицательного заряженных атомов или групп атомов – катионов и анионов.

Эти факты привели к мысли о том, что атом можно представить как сложное образование, состоящее из электронов и области, несущей положительный заряд. Возник вопрос об относительном расположении электронов и положительно заряженной остальной части атома. В. Томсон и Д. Д. Томсон предложили модель строения атома. Атом представляет положительно заряженный шар, в котором вкраплены отрицательно заряженные электроны. В том же году японский физик Х. Нагаока предложил иную модель строения атома: атом имеет строение, напоминающее строение планеты Сатурн с её кольцами спутников. Основная часть атома – положительно заряженный шар, вокруг которого по кольцевым орбитам вращаются электроны. Позднее в лаборатории Э. Резерфорда было изучено прохождение через фольгу дважды ионизированных атомов гелия –  $\alpha$ -частиц. Оказалось, что область положительного заряда атома очень невелика по размерам, что противоречило модели В. Томсона и Д. Д. Томсона. Э. Резерфорд использовал планетарную модель Х. Нагаоки. Однако он предложил в отличие от Нагаоки, что масса атома почти целиком сосредоточена в области положительного заряда. Эта область была названа ядром атома. Ядерная модель атома предложена Э. Резерфордом в 1911 г. Но она не могла объяснить факта устойчивости атома: ведь согласно законам электродинамики электроны должны были бы излучать электромагнитные волны, теряя кинетическую энергию и уменьшая свою скорость, пока не упадут на ядро.

В дальнейшем изучение строения атома развивалось по двум направлениям – исследование атомного ядра и электронной оболочки атома. Первая количественная теория простейшего атома водорода была разработана Н. Бором в 1913 г.

Н. Бор предложил модель атома водорода, исходя из гипотезы Резерфорда, дополненной новыми положениями:

1. Электрон может вращаться по определённым круговым орбитам, не излучая энергии.
2. Ближайшая к ядру орбита отвечает нормальному, наиболее устойчивому состоянию атома.
3. Поглощение и излучение атомом энергии происходят лишь при перескоке электрона с одной орбиты на другую.

## Начала волновой механики

Открытия физики конца XIX – начала XX в. привели к выводу о том, что свет, который раньше рассматривался как пример волнового процесса, можно рассматривать как совокупность частиц (фотонов), обладающих механическими характеристиками движения – массой, энергией и импульсом. В 1900 г. М. Планком было предположено, что процесс излучения атомами световой энергии происходит не непрерывно, а порциями, квантами, величина которых зависит от частоты испускаемого света:

$$E = h \cdot \nu, \text{ где } \nu = \frac{c}{\lambda}$$

В 1905 г. А. Эйнштейн показал, что масса тела связана с его энергией соотношением  $E = mc^2$ . Уравнения Планка и Эйнштейна дают возможность получить соотношение между массой фотона и длиной волны света, или частотой световых колебаний:

$$E = h\nu = mc^2$$

В 1924 г. Луи де Бройль предположил, корпускулярно волновая природа присуща не только свету, но и любым другим микрочастицам. При этом длина волны, соответствующая данной частице:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot V}$$

В 1927 г. Девиссон и Джермер обнаружили, что при дифракции электронов на никеле возникает дифракционная картина, сходная с дифракцией света

на кристаллической решетке. Это явление получило название дифракции электронов. Оно считается экспериментальным доказательством существования волн де Бройля или корпускулярно-волнового дуализма электронов. В волновых свойствах электрона заложен один из принципов волновой механики.

Вторым является принцип неопределённости Гейзенберга (1925г.). В механике наблюдение волнового процесса – периодического колебания сплошной среды – позволяет определить длину волны и скорость её распространения. Чем больше область пространства, в котором распространяется волна, тем точнее можно определить эти характеристики. Иначе обстоит дело при переходе к объектам микромира. Гейзенберг показал, что точное определение положения электрона на орбите и его скорость не могут быть зафиксированы. Произведение неопределённостей положения ( $\Delta x$ ) и скорости ( $\Delta p$ ) никогда не может быть меньше, чем  $h/m_e$ :

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{m_e} \text{ или } \Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Промежуток пространства, в котором вероятность нахождения электрона велика, называется **электронным облаком**. А часть околоядерного пространства, которая охватывает около 90% электронного облака, называется **атомной орбиталью**.

Представление об атоме с определёнными орбитами заменяется в волновой механике представлением о вероятном нахождении электрона в той или иной части атома. Оценка этой вероятности производится при решении уравнения Шредингера, описывающего движение электрона.

Исходя из представления о наличии у электрона волновых свойств Шредингер в 1925 г. предположил, что состояние движущегося в атоме электрона должно описываться известным в физике уравнением стоячей электромагнитной волны. Подставив в это уравнение выражение де Бройля ( $\lambda=h/mv$ ), он получил новое уравнение, связывающее энергию электрона с пространственными координатами и так называемой **волновой функцией ( $\psi$ )**, соответствующей в этом уравнении амплитуде трёхмерного волнового процесса.

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \cdot \nabla^2 \Psi + (E - U)\Psi = 0$$

$E$  – полная энергия,  $U$  – потенциальная энергия электрона,  $\nabla^2 \Psi$  – вторая производная волновой функции по осям  $x, y, z$ :  $\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$

Особенно важное значение для характеристики состояния электрона имеет волновая функция  $\psi$ . Подобно амплитуде любого волнового процесса, она



может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Однако величина  $\psi^2$  всегда положительна. Причем чем больше значение  $\psi^2$  в данной области пространства, тем выше вероятность того, что электрон проявит здесь своё действие, т.е. его существование будет обнаружено в каком-либо физическом процессе. Более точным будет следующее утверждение: **вероятность обнаружения электрона в некотором малом объеме  $\Delta V$  выражается произведением  $\psi^2 \Delta V$** . Таким образом, сама величина  $\psi^2$  выражает плотность вероятности нахождения электрона в соответствующей области пространства.

## Квантовые числа

Для электрона, находящегося под действием сил притяжения к ядру, уравнение Шредингера имеет решения не при любых, а только при определённых значениях энергии. Решением этого уравнения являются 3 квантовых числа ( $n, l, m$ ).

Энергия электрона в реальном атоме квантована.

Возможные энергетические состояния электрона в атоме определяются величиной **главного квантового числа  $n$** , которое может принимать положительные целочисленные значения: 1, 2, 3, ... и т.д. Наименьшей энергией электрон обладает при  $n = 1$ ; с увеличением  $n$  энергия электрона возрастает. Поэтому состояние электрона, характеризующееся определённым значением главного квантового числа, принято называть **энергетическим уровнем** электрона в атоме: при  $n = 1$  электрон находится на первом энергетическом уровне, при  $n = 2$  на втором и т.д.

Главное квантовое число определяет и размеры электронного облака. Для энергетических уровней электрона в атоме (т.е. для электронных слоёв или оболочек), соответствующих различным значениям  $n$ , были приняты следующие буквенные обозначения:

Главное квантовое число $n$	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение энергетического уровня	K	L	M	N	O	P	Q

Не только энергия электрона в атоме не может быть произвольной. Произвольной не может быть и форма электронного облака. Она определяется **орбитальным (побочное) квантовым числом  $l$** , которое может принимать значения **от 0 до  $(n - 1)$** , где  $n$  – главное квантовое число. Различным значениям  $n$  отвечает разное число возможных значений  $l$ . Так, при  $n = 1$  возможно только одно значение орбитального квантового числа  $l = 0$ , при  $n = 2$   $l$  может быть равно 0, 1, при  $n = 3$  возможны значения  $l = 0, 1, 2$ .

Состояния электрона, характеризующиеся различными значениями  $l$ , принято называть **энергетическими подуровнями** электрона в атоме. Этим подуровням присвоены следующие буквенные обозначения:

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

Из уравнения Шредингера также следует, что и ориентация электронного облака в пространстве не может быть произвольной: она определяется значением третьего, так называемого **магнитного (азимутального) квантового числа  $m$** .

Магнитное квантовое число может принимать любые целочисленные значения, как положительные, так и отрицательные, в пределах от  $+l$  до  $-l$  через нуль. Так, для s-подуровня ( $l = 0$ ) возможно только одно значение  $m = 0$ ; для p-электронов ( $l = 1$ ) возможны  $m = 1, 0, -1$ ; при  $l = 2$  (d-подуровень) возможны пять различных значений  $m = 2, 1, 0, -1, -2$ . Состояние электрона в атоме, характеризующееся определёнными значениями квантовых чисел  $n, l, m$ , т.е. определёнными размерами, формой и ориентацией в пространстве электронного облака, получило название атомной электронной орбитали (рис. 6.1).

Электронные подоболочки обозначают по типам соответствующих им линий в атомных спектрах:

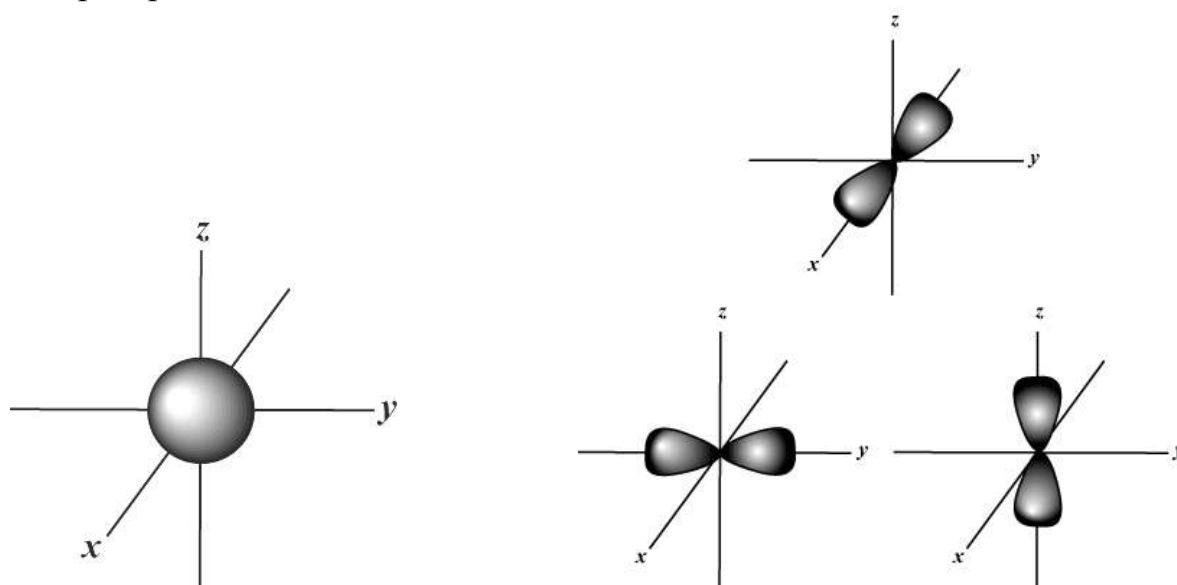
s-подоболочка названа по «резкой» s-линии – sharp;

p-подоболочка названа по «главной» p-линии – principal;

d-подоболочка названа по «диффузной» d-линии – diffuse;

f-подоболочка названа по «фундаментальной» f-линии – fundamental.

Поскольку s – состоянию соответствует единственное значение магнитного квантового числа ( $m=0$ ), то любые возможные расположения s-электронного облака в пространстве идентичны.



**Рис. 6.1** Форма и расположение в пространстве орбиталей s и p

Электронные облака, отвечающие р-орбиталям ( $l = 1$ ), могут характеризоваться тремя различными значениями  $m$ : в соответствии с этим они могут располагаться в пространстве тремя способами. При этом три р-электронных облака ориентированы во взаимно перпендикулярных направлениях, которые обычно принимают за направления осей ( $p_x, p_y, p_z$ ).

Для d-орбиталей ( $l=2$ ) возможно уже пять значений магнитного числа  $m$ , соответственно, пять различных ориентаций в пространстве (рис. 6.2).

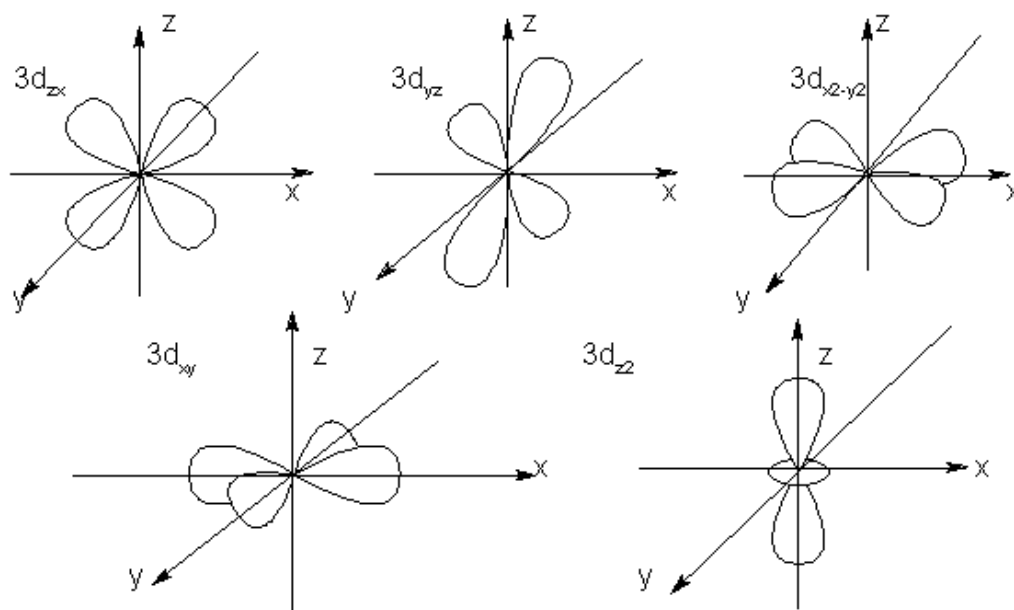


Рис. 6.2 Форма и расположение в пространстве d-орбиталей

Исследования атомных спектров привели к выводу, что, помимо квантовых чисел  $n, l, m$ , электрон характеризуется ещё одной квантовой величиной, не связанной с движением электрона вокруг ядра, а определяющей его собственное состояние. Эта величина получила название **спинового квантового числа** или **просто спина**: спин обозначают буквой  $s$ . Спин электрона может иметь только два значения:  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ .

Четыре квантовых числа —  $n, l, m, s$  — полностью определяют состояние электрона в атоме.

## Принципы заполнения атомных орбиталей электронами

Число электронов в атоме химического элемента определяется зарядом ядра, который равен порядковому номеру этого элемента в периодической системе Д.И. Менделеева. Распределение электронов в атомах подчиняется трём основным принципам.

Принцип минимума энергии. Электроны в невозбуждённом атоме распределяются по энергетическим уровням и подуровням так, чтобы их суммарная энергия была минимальна. Энергия электрона в атоме в основном определяется главным и орбитальным квантовыми числами, поэтому сначала заполняются те подуровни, для которых сумма  $(n+l)$  является наименьшей (правило В.М. Клечковского). В соответствии с этим в многоэлектронном атоме наблюдается следующая последовательность:  $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d < 6p$ . Эту последовательность можно представить в краткой форме:  $E_{ns} < E_{(n-1)d} \approx E_{(n-2)f} < E_{np}$

Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырёх квантовых чисел.

Правило Гунда. В невозбуждённых атомах электроны в пределах данного подуровня занимают максимальное число свободных орбиталей, при этом суммарный спин максимален.

## Основные характеристики атомов элементов

1. **Радиус атома.** Размер атома не может быть определён точно, т.к. электронные орбитали атомов не имеют строго ограниченных контуров. Следовательно, речь может идти не об абсолютных размерах атомов, а только о размерах этих частиц в кристаллах и молекулах, т.е. об эффективных радиусах ( $r_{ат}$ ). Эффективные радиусы атомов периодически изменяются в зависимости от заряда их ядра и числа электронов. В периоде с возрастанием заряда ядра атомные радиусы уменьшаются вследствие увеличения сил взаимодействия электронов и ядром. В группах атомные радиусы элементов, как правило, возрастают сверху вниз, т.к. увеличивается число электронных слоёв в атомах элементов.

Орбитальный радиус несвязанного атома рассчитывается квантово-химическими методами как расстояние от его ядра до максимума электронной плотности, относящегося к последней занятой электронной орбитали.

В группах для однотипных элементов при движении сверху вниз наблюдается закономерный рост орбитальных радиусов, что связано с увеличением числа электронных оболочек. В периодах при движении слева направо прослеживается, как правило, уменьшение орбитальных радиусов.

Отклонение от такого закономерного уменьшения орбитальных радиусов наблюдается, например, при переходе от Mg к Al и объясняется тем, что

последний электрон в атоме Al уже занимает  $3p$ -орбиталь, а это способствует увеличению орбитального радиуса. Аналогичное возрастание орбитального радиуса атома по той же причине происходит и при переходе от Zn к Ga. Приводимые ниже радиусы связанных атомов (атомные, металлические) найдены путем деления пополам кратчайших межатомных расстояний в кристаллических структурах простых веществ с координационным числом 12. При других значениях координационные числа в соответствующие данные внесены необходимые поправки. Обратим внимание, что в кристалле радиус атома гелия намного больше аналогичного для атома водорода. Объяснить это можно, если принять во внимание запрет на перекрывание атомных орбиталей для атомов гелия и отсутствие такого запрета для атомов водорода.

**2. Энергия ионизации.**  $E_{\text{и}}$  – это энергия отрыва электрона от атома элемента с образованием катиона:  $\text{Э} - \bar{e} \rightarrow \text{Э}^+$  (кДж/моль). В периоде наибольшую  $E_{\text{и}}$  имеют элементы IA группы (щелочные металлы), т.к. в атомах этих элементов на внешнем энергетическом уровне находится 1 электрон, который значительно удалён от ядра. Поэтому характерной особенностью щелочных металлов является склонность к отдаче электронов (металлические свойства). В пределах каждой группы A энергия ионизации уменьшается сверху вниз, что свидетельствует о большем взаимодействии между ядром и электронами. В группах Б (d-элементы), за исключением IIIB, изменение энергии ионизации носит обратный характер – она увеличивается сверху вниз.

Различают первую, вторую, третью и т. д. энергии ионизации атома. **Первая энергия ионизации** – это минимальная энергия, необходимая для удаления первого электрона из основного состояния атома. **Вторая энергия ионизации** – минимальная энергия, необходимая для удаления второго электрона из основного состояния однозарядного катиона. Аналогично определяются **третья и последующие энергии ионизации атома**. Очевидно, что для удаления второго электрона необходимо затратить больше энергии, чем для удаления первого электрона. Этот факт объясняется тем, что второй электрон приходится удалять уже из однозарядного катиона. Анализ первых энергий ионизации атомов показывает, что в целом наблюдается закономерность роста этих величин в периодической таблице при движении слева направо и снизу вверх. Имеются и объяснимые исключения. Например, энергия ионизации атома Be (0,90) выше аналогичной характеристики атома B (0,80). Этот факт легко объяснить, если принять во внимание, что третий электрон во втором электронном слое атома B помещается уже на  $2p$ -орбиталь. Здесь сказывается взаимное отталкивание этого электрона и находящихся в предыдущем электронном подслое. Аналогичное исключение наблюдается и при переходе от Mg к Al.

**3. Энергия сродства к электрону.**  $E_{\text{ср}}$  – это энергия присоединения электрона к электронейтральному атому элемента с образованием аниона:  $\text{Э} + \bar{e} \rightarrow \text{Э}^-$  (кДж/моль).

Она возрастает у элементов в пределах периода слева направо, достигая максимума у галогенов. У элементов группы А сверху вниз наблюдается уменьшение энергии сродства вследствие существенного увеличения радиуса. У элементов группы Б наоборот.

При анализе данных в таблицы 4 можно заметить как положительные, так и отрицательные значения сродства атомов к электрону. Отрицательные значения сродства показывают, что для присоединения еще одного электрона к атому энергию необходимо затратить.

**4. Относительная электроотрицательность (ОЭО).** Это величина, характеризующая относительную способность атома элемента притягивать к себе общие электроны в молекуле. Используют различные количественные оценки электроотрицательности атома, например полусумму его сродства к электрону и потенциала ионизации (метод Малликена) (таблица 5).

$$\text{Э.О} = \frac{E_{\text{и}} + E_{\text{ср}}}{2}$$

Существуют и другие подходы к определению электроотрицательности. Так, первой и наиболее известной является шкала Л. Полинга, полученная из термохимических данных. За начало отсчета в этой шкале произвольно принята величина электроотрицательности наиболее электроотрицательного элемента фтора,  $\chi(\text{F}) = 4,0$ .

Электроотрицательность элементов периодической системы, как правило, последовательно возрастает слева направо в каждом периоде. В пределах каждой группы, за несколькими исключениями, электроотрицательность последовательно убывает сверху вниз. С помощью электроотрицательностей можно охарактеризовать химическую связь. Чем больше разница электроотрицательностей атомов, образующих химическую связь, тем больше степень ионности этой связи. Связи при разности электроотрицательностей атомов больше 2,1 могут считаться чисто ионными (по данным других научных источников, 50%-й ионности связи соответствует разность электроотрицательностей атомов, равная 1,7). Связи с меньшей разностью электроотрицательностей атомов относятся к полярным ковалентным связям. Чем меньше разность электроотрицательностей атомов, образующих химическую связь, тем меньше степень ионности этой связи. Нулевая разность электроотрицательностей атомов указывает на отсутствие ионного характера у образованной ими связи, т. е. на ее сугубую ковалентность.



Электроотрицательность атома, по-видимому, зависит и от степени его окисления.

Так, для трех оксидов хрома:  $\text{Cr}^{+2}\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2^{+3}\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}^{+6}\text{O}_3$  – наблюдается изменение их характера от основного ( $\text{CrO}$ ) через амфотерный ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) до кислотного ( $\text{CrO}_3$ ). Один и тот же элемент – хром – в  $\text{CrO}$  ведет себя как типичный металл, в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – как амфотерный металл, а в  $\text{CrO}_3$  – как типичный неметалл. При составлении химических формул соединений следует учитывать, что более электроотрицательные элементы помещаются правее, например,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{OF}_2$ ,  $\text{SiBr}_2\text{F}_2$ .

## Химическая связь

**Химическая связь** – это взаимодействие, которое связывает отдельные атомы в молекулы, ионы, радикалы, кристаллы.

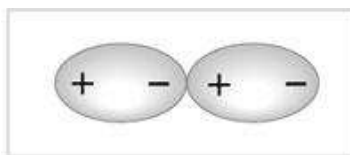
Основным условием образования химической связи является понижение общей энергии  $E$  многоатомной системы по сравнению с энергией изолированных атомов, т.е.  $A_{\text{атом}} + B_{\text{атом}} \rightarrow AB_{\text{молекула}}$   $E_{AB} < E_A + E_B$

Различают 3 типа химической связи: ковалентная, ионная и металлическая.

Соединения с металлической связью имеют два важных отличия от ионно-ковалентных соединений:

1. Высокая электро- и теплопроводность,
2. Металлы – кристаллические вещества (исключение – ртуть).

**Межмолекулярные связи** (взаимодействия) носят как электростатический, так и донорно-акцепторный характер (орбитальное связывание). Среди межмолекулярных взаимодействий можно выделить **диполь-дипольное**. Очевидно, что два диполя будут ориентироваться относительно друг друга противоположными полюсами (рис. 6.3).



**Рис. 6.3.** Схема диполь-дипольного взаимодействия

Наиболее ярким примером диполь-дипольного взаимодействия является водородная связь:  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}-\text{O}-\text{H}$ .

Другой тип межмолекулярного взаимодействия – **индукционное**. Любой диполь, безусловно, оказывает электростатическое воздействие на рядом находящиеся неполярные молекулы, вызывая их поляризацию (рис. 6.4).

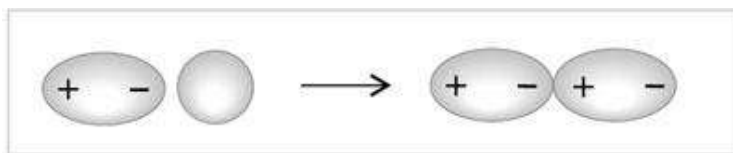
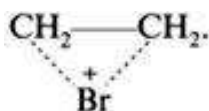


Рис. 6.4. Схема индукционного взаимодействия

Например, неполярная молекула брома, подходя к  $\pi$ -облаку молекулы этилена, поляризуется так, что атакующим центром оказывается атом брома с частично положительным зарядом на нем. Об этом свидетельствует образование промежуточного бромониевого катиона:



Возможно межмолекулярное взаимодействие и между совершенно неполярными молекулами. Мы привыкли рассматривать электронную плотность как нечто неизменное во времени. Однако электронная плотность, как и атмосфера Земли, подвержена колебаниям (флуктуациям). Смещение электронной плотности у одного атома (образование мгновенного диполя) вызовет соответствующее смещение и у другого (рис. 6.5).

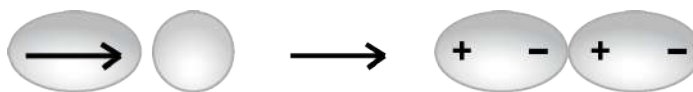


Рис. 6.5 Схема дисперсионного взаимодействия

Следствием подобных сдвигов электронной плотности является взаимное притяжение атомов. Данное взаимодействие называется **дисперсионным** и позволяет объяснить возможность существования конденсированных фаз (жидкой и твердой) для совершенно неполярных атомов и молекул, например для гелия. Все вышесказанное, касающееся типов химической связи, наглядно можно представить в виде следующей схемы (рис. 6.6).

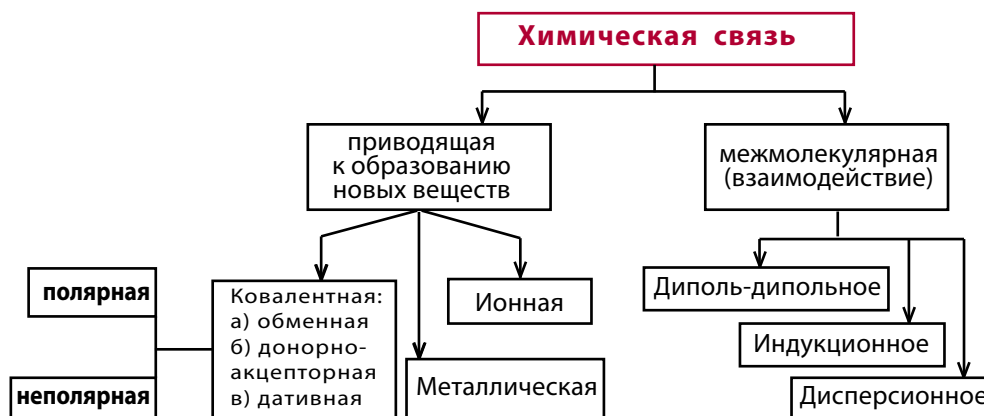


Рис. 6.6 Схема классификации химических связей

## Свойства химической связи

1. **Энергия связи.** Это та энергия, которая необходима для её разрыва; она всегда больше нуля. Энергия разрыва равна по величине, но противоположна по знаку энергии образования. Наиболее прочная связь в молекулах  $N_2$  (945,3 кДж/моль) и CO (107,0 кДж/моль). Самая слабая связь между атомами азота в  $N_2O_3$  (40,6 кДж/моль). Экспериментально энергия разрыва определяется по закону Гесса.

2. **Длина связи.** Это расстояние между ядрами атомов, соединенных связью. Её можно экспериментально измерить с помощью рентгеноструктурного метода. Обычно длина ковалентной связи составляет 0,1 – 0,2 нм. Самая короткая связь в молекуле дейтероводорода HD (0,074 нм). Рекорд в длине связи принадлежит атомам гелия  $He...He$  – 6,2 нм.

3. **Кратность (порядок) связи.** В различных теориях строения химической связи кратность определяют по-разному. В теории электронных пар Льюиса порядок связи – это число электронных пар, осуществляющих химическую связь. Порядок может быть целым и дробным.

Так порядок связи в  $O_2$  равен 2, в молекулярном ионе  $O_2^- = 2,5$ , а в ионе  $O_2^+ = 1,5$ . Чем выше кратность связи, тем большее число электронов обеспечивает связь, и тем труднее её разорвать. Так, энергия тройной связи  $HC \equiv CH$  примерно 962 кДж/моль, двойной связи  $H_2C = CH_2$  около 712 кДж/моль и одинарной  $H_3C - CH_3$  369 кДж/моль. Чем выше кратность, тем короче связь.

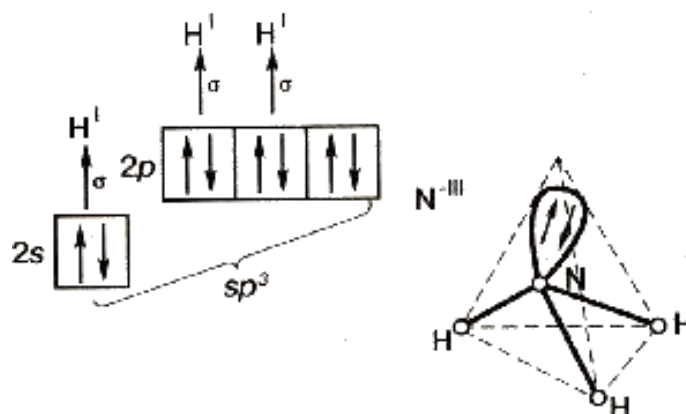
4. **Полярность связи.** Она показывает, насколько электронная плотность смещена к одному из атомов. Способность атома смещать к себе электронную плотность химической связи называется электроотрицательностью. Самые электроотрицательные элементы – активные неметаллы: F, O, N, Cl; самые электроположительные – щелочные металлы. Чем больше разность электроотрицательностей атомов, участвующих в химической связи, тем более полярна связь. Предельный случай полярной связи – ионная. Количественно величина полярности определяется **дипольным моментом** ( $\mu$ ), который равен произведению эффективного заряда на расстояние между атомами.  $\mu = q \cdot l$ . Единица измерения – дебай [ $D = 3.3 \cdot 10^{-30}$  Кл·м]. Чем больше дипольный момент, тем более полярна молекула.

	HCl	HBr	HI
$\mu, D$	3.24	2.87	1.14

Дипольный момент уменьшается, т.к. уменьшается разница электроотрицательностей между атомами.

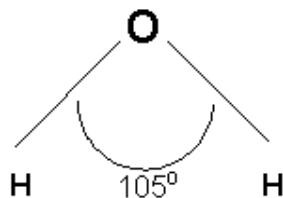
Дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов ее химических связей (с учетом наличия неподеленных пар электронов). Если полярные связи расположены в молекуле симметрично, то положительные и отрицательные заряды компенсируют друг друга, и молекула в целом является неполярной. Так происходит, например, с молекулой диоксида углерода. Многоатомные молекулы с несимметричным расположением полярных связей (и, следовательно, электронной плотности) являются в целом полярными. Это относится, в частности, к молекуле воды.

На результирующее значение дипольного момента молекулы может повлиять неподеленная пара электронов. Так, молекулы  $\text{NH}_3$  и  $\text{NF}_3$  имеют тетраэдрическую геометрию (с учетом неподеленной пары электронов).



Степени ионности связей азот–водород и азот–фтор составляют 15 и 19%, соответственно, а их длины – 101 и 137 пм, соответственно. Исходя из этого, можно было бы сделать вывод о большем дипольном моменте  $\text{NF}_3$ . Однако эксперимент показывает обратное. При более точном предсказании дипольного момента следует учитывать направление дипольного момента неподеленной пары.

**5. Угол связи.** Это угол между воображаемыми прямыми, соединяющими центры атомов.



## Ковалентная связь

В 1927 году учёные Гейтлер и Лондон, рассматривая молекулу водорода, сделали вывод о том, что связь образуется только в том случае, если спины

электронов разнонаправлены. А связь, образованная за счёт общей пары электронов, получила название **ковалентной**.

Существует 2 метода описания связи:

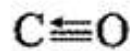
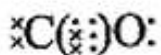
1. МВС – метод валентных связей, предложен американскими учёными Слейтером и Полингом;
2. ММО – метод молекулярных орбиталей (Малликен).

### Основные положения МВС:

1. Связь возникает между двумя атомами при обобществлении двух электронов с разными спинами или один из атомов предоставляет пару электронов с противоположными спинами, а другой – свободную орбиталь.



Рассмотрим образование связи в молекуле CO



В молекуле монооксида углерода третья связь образуется по донорно-акцепторному механизму, где кислород выступает в роли донора, а углерод – акцептора.

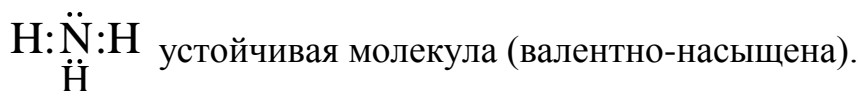
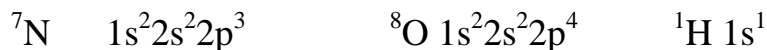
2. Связь возникает в том направлении, в котором перекрывание электронных облаков максимально.

3. Из двух орбиталей атома наиболее прочную связь образует та орбиталь, которая сильнее перекрывается орбиталью другого атома.

### Свойства ковалентной связи в свете МВС

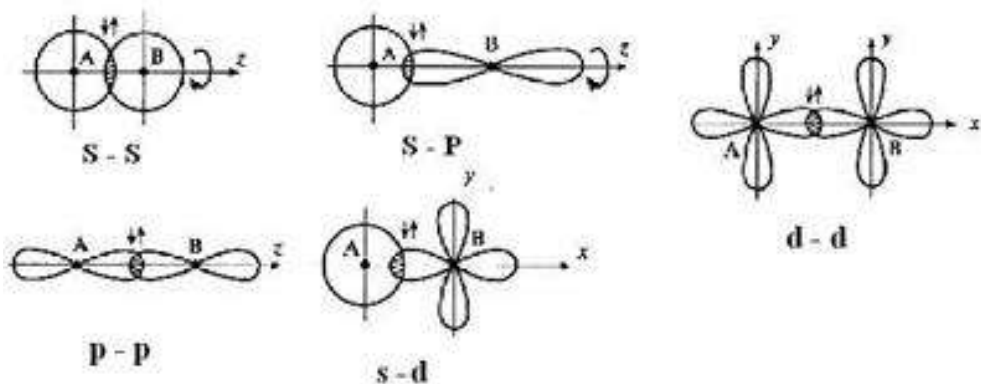
1. **Насыщаемость** обусловлена тем, что в образовании связи принимает участие только определённое количество электронов, как правило, единичных. Число возможных ковалентных связей зависит от числа неспаренных электронов на внешнем энергетическом подуровне у атома в возбужденном и невозбужденном состояниях и от числа свободных атомных орбиталей на внешних уровнях.

Различают насыщенные и ненасыщенные молекулы. Если сравним свойства молекул аммиака и монооксида азота, то заметим, что монооксид азот высоко химически активен вследствие наличия в молекуле свободного электрона.

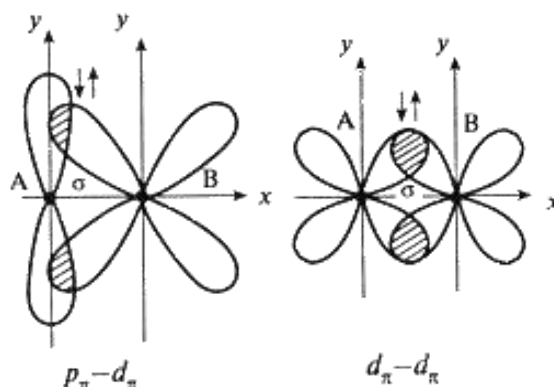


**2. Направленность** – свойство ковалентной связи располагаться таким образом, чтобы обеспечить максимальное перекрывание электронных облаков. Различают 3 вида ковалентной связи:

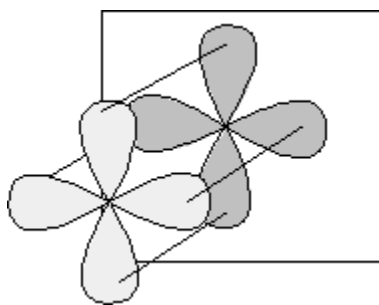
**$\sigma$  – связь** – образуется по линии, соединяющей центры атомов,



**$\pi$  – связь** – возникает в направлении перпендикулярном линии соединяющей центры атомов,



**$\delta$  – связь** образуют d-облака, находящиеся в параллельных плоскостях.



Направление связи обуславливает пространственную структуру (геометрическое строение) молекулы.

**3. Поляризуемость связи.** Все молекулы с разными элементами более или менее полярны. Электронная пара связи смещается к более электроотрицательному элементу. Условный заряд, возникающий на атомах при образовании связи, называется *эффективным зарядом*. Он устанавливается экспериментально. В молекуле HCl степень ионности составляет 18%. В молекуле NaCl ионная



связь составляет 80%. Поэтому ковалентная связь подразделяется на ковалентную неполярную (частичный заряд  $\delta \approx 0$ )  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ ; ковалентную полярную ( $\delta \neq 0$ ) и, как крайний случай, при  $\delta \approx 1$  – ионная. Т.к. ионная связь имеет свои особенности, этот тип химической связи выделяют.

**4. Поляризуемость связи.** Для характеристики реакционной способности молекул важно знать не только исходное распределение электронной плотности, но и ее поляризуемость. Она характеризует способность молекулы становиться полярной (или более полярной) в результате действия на молекулу внешнего электрического поля. Так как с каждым атомом или молекулой, в свою очередь, связано электрическое поле, то соединение должно поляризоваться также и при действии на молекулу других молекул, скажем, партнера по реакции.

В результате поляризации может произойти полный разрыв связи с переходом связывающей электронной пары к одному из атомов и образованием отрицательного и положительного ионов. Асимметричный разрыв связи с образованием разноименных ионов называется гетеролитическим.

**Ионная связь** отличается от ковалентной полярной тем, что она ненаправлена и ненасыщаема. Ионная связь осуществляется в результате электростатического притяжения противоположно заряженных частиц. Ионная связь **ненаправлена**, т.к. электростатическое поле иона имеет сферическую симметрию. Однако, в кристаллическом (нерастворенном виде) практически вокруг каждого иона расположено (скоординировано) ограниченное число противоположных ионов, которое определяется в основном соотношением размеров ионов разного знака и не зависит от его заряда.

Центральный ион не компенсируется одним ионом противоположного знака, т.е. его поле действует по всем направлениям, поэтому связь **ненасыщаема**. Отсутствие этих свойств обуславливает склонность ионных молекул к ассоциации, т.е. к соединению друг с другом. Поэтому химические формулы ионных соединений отражают лишь простейшее соотношение между числом атомов элементов, входящих в состав такой ассоциации.

## Гибридизация атомных орбиталей

Итак, как было отмечено в начале, молекула образуется лишь в том случае, когда общая энергия молекулы меньше, чем энергия отдельных атомов.

Учёные Слейтер и Полинг предложили концепцию о гибридизации. Согласно ей в образовании ковалентной связи участвуют не «чистые», а так назы-

ваемые «гибридные», усреднённые по форме и размерам, а, следовательно, и по энергии, орбитали. Число таких орбиталей равно числу исходных орбиталей. Гибридные орбитали вследствие особой симметрии в образовании  $\pi$ -связей участия не принимают.

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

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

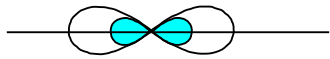
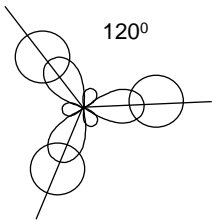
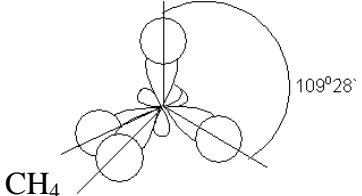
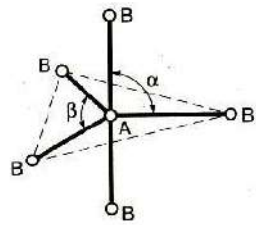
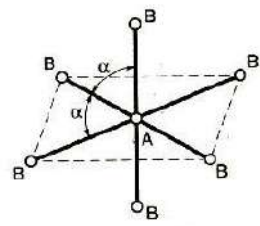
## Геометрические формы молекул

Когда говорят о формах молекул, прежде всего имеют в виду взаимное расположение в пространстве ядер атомов. О форме молекулы имеет смысл говорить, когда молекула состоит из трех и более атомов (два ядра всегда находятся на одной прямой). Форма молекул определяется на основе теории отталкивания валентных (внешних) электронных пар. Согласно этой теории молекула всегда будет принимать форму, при которой отталкивание внешних электронных пар минимально (принцип минимума энергии). При этом необходимо иметь в виду следующие утверждения теории отталкивания.

1. Наибольшее отталкивание претерпевают неподеленные электронные пары.
2. Несколько меньше отталкивание между неподеленной парой и парой, участвующей в образовании связи.
3. Наименьшее отталкивание между электронными парами, участвующими в образовании связи.

Таблица 7

## Типы гибридизации

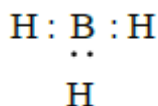
Тип гибридизации	Геометрическая форма	Угол между связями	Примеры
$sp$	линейная	$180^\circ$	$BeCl_2$ $180^\circ$ 
$sp^2$	треугольная	$120^\circ$	 $BCl_3$
$sp^3$	тетраэдрическая	$109,5^\circ$	 $CH_4$
$sp^3d$	тригонально-бипирамидальная	$90^\circ; 120^\circ$	 $PCl_5$ $AB_5 (sp^3d)$
$sp^3d^2$	октаэдрическая	$90^\circ$	 $SF_6$ $AB_6 (sp^3d^2)$

В качестве примера рассмотрим формы водородных соединений элементов второго периода:  $BeH_2$ ,  $BH_3$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ .

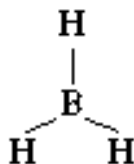
Начнем с определения формы молекулы  $BeH_2$ . Изобразим ее электронную формулу: **H:Be:H**, из которой ясно, что в молекуле отсутствуют неподеленные электронные пары.

Следовательно, для электронных пар, связывающих атомы, есть возможность оттолкнуться на максимальное расстояние, при котором все три атома находятся на одной прямой, т.е. угол  $HBeH$  составляет  $180^\circ$ .

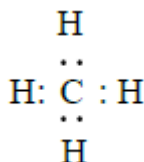
Молекула  $\text{BH}_3$  состоит из четырех атомов. Согласно ее электронной формуле в ней отсутствуют неподеленные пары электронов:



Молекула приобретет такую форму, при которой расстояние между всеми связями максимально, а угол между ними равен  $120^\circ$ . Все четыре атома окажутся в одной плоскости – молекула плоская:

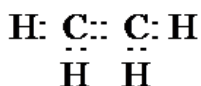


Электронная формула молекулы метана выглядит следующим образом:



Все атомы данной молекулы не могут оказаться в одной плоскости. В таком случае угол между связями равнялся бы  $90^\circ$ . Есть более оптимальное (с энергетической точки зрения) размещение атомов – тетраэдрическое. Угол между связями в этом случае равен  $109^\circ 28'$ .

Электронная формула этена имеет вид:

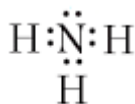


Естественно, все углы между химическими связями принимают максимальное значение –  $120^\circ$ .

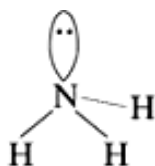
Очевидно, что в молекуле ацетилена все атомы должны находиться на одной прямой:



Отличие молекулы аммиака  $\text{NH}_3$  от всех предшествующих состоит в наличии в ней неподеленной пары электронов у атома азота:



Как уже указывалось, от неподеленной электронной пары более сильно отталкиваются электронные пары, участвующие в образовании связи. Неподеленная пара располагается симметрично относительно атомов водорода в молекуле аммиака:



Угол HNH меньше, чем угол HCH в молекуле метана (вследствие более сильного электронного отталкивания).

В молекуле воды неподеленных пар уже две:  $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$



Этим обусловлена уголкообразная форма молекулы:

Как следствие более сильного отталкивания неподеленных электронных пар, угол HOH еще меньше, чем угол HNH в молекуле аммиака. Приведенные примеры достаточно наглядно демонстрируют возможности теории отталкивания валентных электронных пар. Она позволяет сравнительно легко предсказывать формы многих как неорганических, так и органических молекул.

## Метод молекулярных орбиталей

Метод молекулярных орбиталей (ММО) наиболее нагляден в его графической модели линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). **ЛКАО МО** – **линейная комбинация атомных орбиталей** – есть молекулярная орбиталь. Метод МО ЛКАО основан на следующих правилах.

1. При сближении атомов до расстояний химических связей из атомных орбиталей (АО) образуются молекулярные. Образование её можно представить как результат сложения и вычитания комбинируемых атомных орбиталей. Если атомные орбитали обозначить  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$ , то их линейная комбинация даст молекулярные орбитали двух типов. При сложении возникает молекулярная орбиталь  $\psi_+$ , при вычитании –  $\psi_-$ .

2. Число полученных молекулярных орбиталей равно числу исходных атомных.

3. Перекрываются атомные орбитали, близкие по энергии. В результате перекрывания двух атомных орбиталей образуются две молекулярные. Одна из них имеет меньшую энергию по сравнению с исходными атомными и называется **связывающей**, а вторая молекулярная орбиталь обладает большей энергией, чем исходные атомные орбитали, и называется **разрыхляющей** (\*).

4. При перекрывании атомных орбиталей возможно образование и  $\sigma$ -связи (перекрывание по оси химической связи), и  $\pi$ -связи (перекрывание по обе стороны от оси химической связи).

5. Молекулярная орбиталь, не участвующая в образовании химической связи, носит название **несвязывающей**. Ее энергия равна энергии исходной АО.

6. На одной молекулярной орбитали (как, впрочем, и атомной) возможно нахождение не более двух электронов.

7. Электроны занимают молекулярную орбиталь с наименьшей энергией (принцип наименьшей энергии). Молекулярные орбитали дополняются электронами по тем же законам, что и атомные – согласно принципу наименьшей энергии и запрету Паули. Молекулярные орбитали располагаются по уровню энергии в следующем порядке:

$$\sigma_{1s}^{св} < \sigma_{1s}^{разр} < \sigma_{2s}^{св} < \sigma_{2s}^{разр} < \sigma_{2p_x}^{св} < (\pi_{2p_y}^{св} = \pi_{2p_z}^{св}) < (\pi_{2p_y}^{разр} = \pi_{2p_z}^{разр}) < \sigma_{2p_x}^{разр}$$

8. Заполнение вырожденных (с одинаковой энергией) орбиталей происходит последовательно по одному электрону на каждую из них.

Применим метод МО ЛКАО и разберем строение молекулы водорода. Изобразим на двух параллельных диаграммах энергетические уровни атомных орбиталей исходных атомов водорода (рис. 6.7).

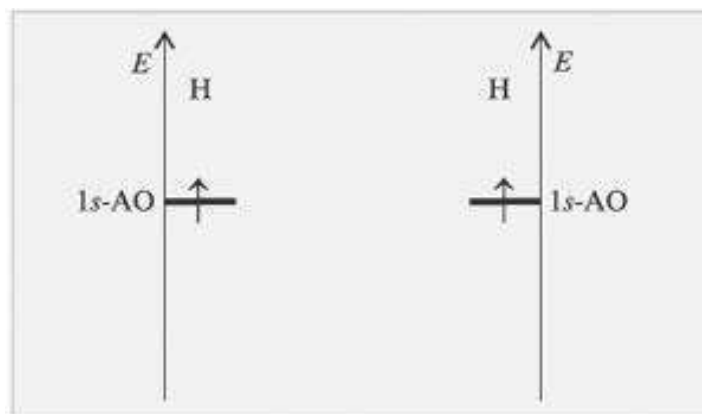
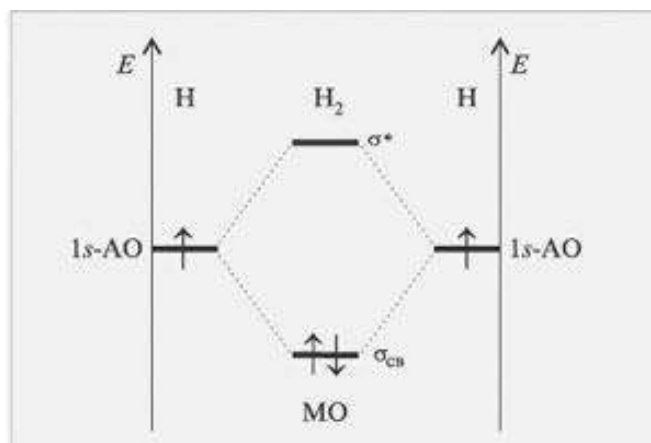


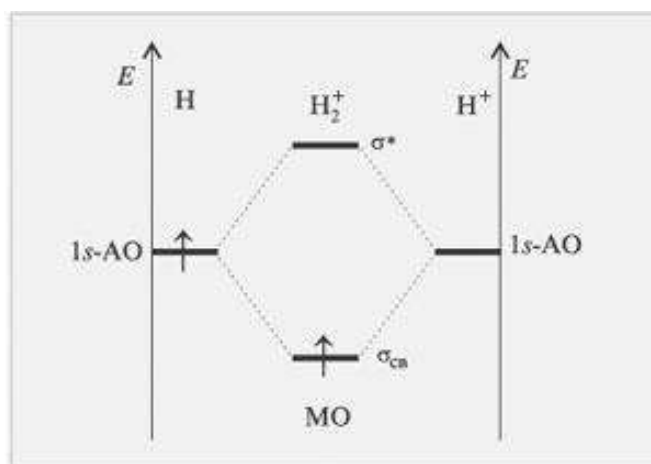
Рис. 6.7. Энергетическая диаграмма несвязанных атомов водорода

Далее мысленно перекроем две атомные орбитали, образовав две молекулярные, одна из которых (связывающая) обладает меньшей энергией (расположена ниже), а вторая (разрыхляющая) – большей энергией (расположена выше) (рис. 6.8). Видно, что имеется выигрыш в энергии по сравнению с несвязанными атомами. Свою энергию понизили оба электрона, что соответствует единице валентности в методе валентных связей (связь образуется парой электронов). Метод МО ЛКАО позволяет наглядно объяснить образование ионов  $H_2^+$  и  $H_2^-$ , что вызывает трудности в методе валентных связей. На  $\sigma$ -связывающую молекулярную орбиталь катиона  $H_2^+$  переходит один электрон атома H с выигрышем энергии (рис. 6.9).



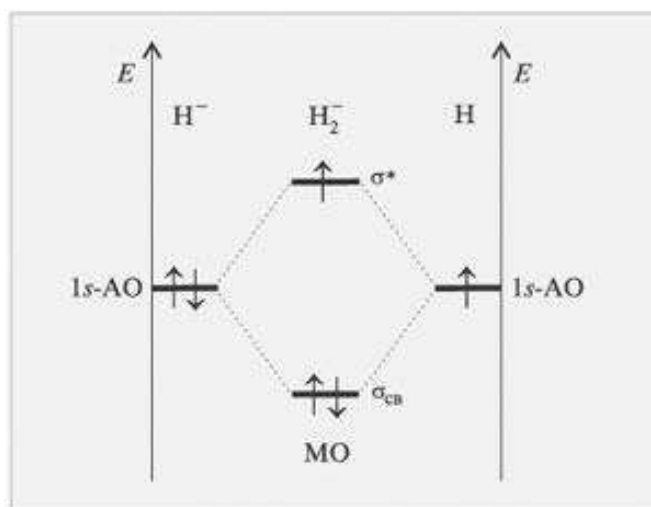


**Рис. 6.8.** Диаграмма уровней энергии АО атомов H и МО молекулы  $H_2$



**Рис. 6.9.** Энергетическая диаграмма образования катиона молекулы  $H_2$  по методу МО ЛКАО

В анионе  $H_2^-$  на двух молекулярных орбиталях необходимо разместить уже три электрона (рис. 6.10).



**Рис. 6.10** Энергетическая диаграмма образования аниона молекулы  $H_2$  по методу МО ЛКАО

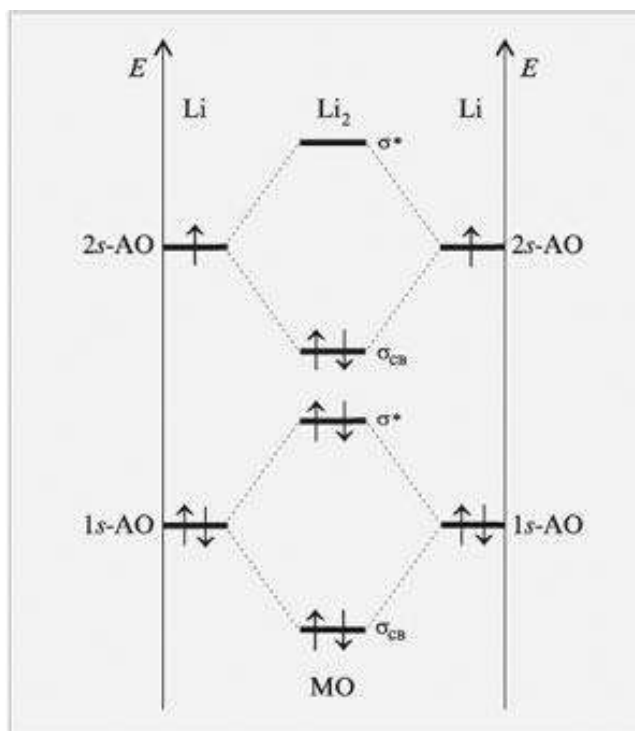
Если два электрона, опустившись на связывающую орбиталь, дают выигрыш в энергии, то третьему электрону приходится повысить свою энергию. Однако энергия, выигранная двумя электронами, больше, чем проигранная одним. Такая частица может существовать.

Известно, что щелочные металлы в газообразном состоянии существуют в виде двухатомных молекул. Попробуем убедиться в возможности существования двухатомной молекулы  $\text{Li}_2$ , используя метод МО ЛКАО.

Исходный атом лития содержит электроны на двух энергетических уровнях – первом и втором ( $1s$  и  $2s$ ).

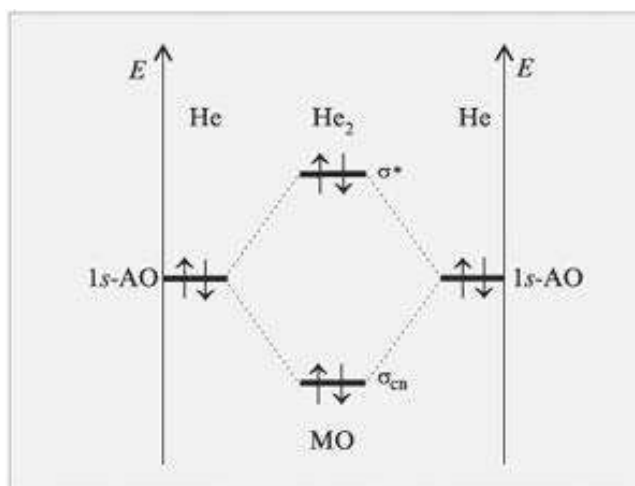
Перекрытие одинаковых  $1s$ -орбиталей атомов лития даст две молекулярные орбитали (связывающую и разрыхляющую), которые согласно принципу минимума энергии будут полностью заселены четырьмя электронами. Выигрыш в энергии, получаемый в результате перехода двух электронов на связывающую молекулярную орбиталь, не способен компенсировать ее потери при переходе двух других электронов на разрыхляющую молекулярную орбиталь. Вот почему вклад в образование химической связи между атомами лития вносят лишь электроны внешнего (валентного) электронного слоя.

Перекрытие валентных  $2s$ -орбиталей атомов лития приведет также к образованию одной  $\sigma$ -связывающей и одной разрыхляющей молекулярных орбиталей. Два внешних электрона займут связывающую орбиталь, обеспечивая общий выигрыш в энергии (кратность связи равна 1) (рис. 6.11).



**Рис. 6.11.** Энергетическая диаграмма образования двухатомной молекулы  $\text{Li}_2$  по методу МО ЛКАО

Используя метод МО ЛКАО, рассмотрим возможность образования молекулы  $\text{He}_2$  (рис. 6.12).



**Рис. 6.12.** Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая с помощью метода МО ЛКАО невозможность образования химической связи между атомами He

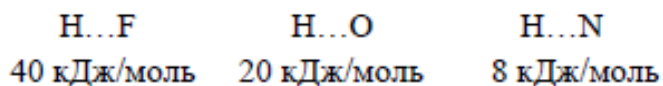
В этом случае два электрона займут связывающую молекулярную орбиталь, а два других – разрыхляющую. Выигрыша в энергии такое заселение двух орбиталей электронами не принесет. Следовательно, молекулы  $\text{He}_2$  не существует.

## Водородная связь

**Водородная связь** – это разновидность ковалентной связи, образованной по донорно-акцепторному механизму.

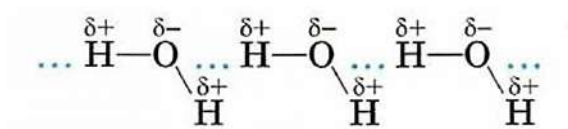
Если водород в соединении взаимодействует с сильно электроотрицательным элементом (F, O, N, S, Cl), то он может образовывать дополнительную связь с этим атомом.

Энергия водородной связи невелика 8...40 кДж/моль, поэтому она легко образуется и легко разрушается.



С уменьшением электроотрицательности атома, энергия связи также уменьшается. Так при образовании молекулы воды, ковалентная связь O – H сильно поляризована за счёт электроотрицательности атома кислорода. Электронное облако связи смещено к кислороду, и вследствие этого, кислород приобретает эффективный отрицательный заряд  $-\delta$ , а водород  $+\delta$ , т.е. водород почти лишается электронного облака.

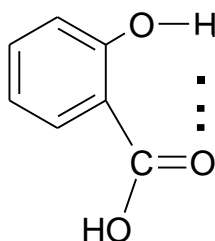
Между Н одной молекулы и О другой молекулы возникает электростатическое притяжение и, как следствие, водородная связь. Образуется молекула состава  $(\text{H}_2\text{O})_n$ .



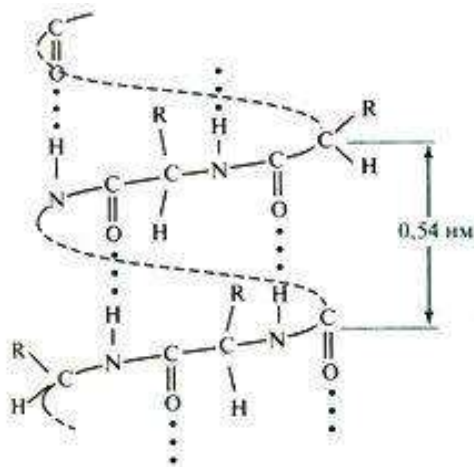
Благодаря водородным связям температура плавления и кипения в таких соединениях значительно выше, чем у аналогичных соединений без водородных связей.

Водородная связь бывает двух видов:

1. Внутримолекулярная – связь, образованная между атомами одной молекулы



2. Межмолекулярная – между атомами разных молекул. За счёт таких связей удерживаются спирали белков, нуклеиновых кислот.



### Задачи для самостоятельного решения

1. Энергетическое состояние внешнего электрона атома описывается следующими значениями квантовых чисел:  $n=3$ ,  $l=0$ ,  $m=0$ . Атомы каких элементов имеют такой электрон? Составьте электронные формулы атомов этих элементов.

2. Напишите электронные формулы для атомов натрия, хрома, европия, железа, аргона.

3. Пользуясь правилом Гунда, распределите электроны по орбиталям, отвечающим низшему энергетическому состоянию атомов: марганца, азота, кислорода, кремния, кобальта.

4. Какой тип гибридизации электронных облаков в молекулах  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{VBr}_3$ ? Какую пространственную конфигурацию имеют эти молекулы?

5. Как изменится значение угла между связями в ряду соединений  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ?

6. Какие электроны ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) участвуют в образовании  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в молекуле азота?

7. Рассмотрите молекулы  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{NH}_3$  с позиций метода ВС. Отметьте:

- 1) из каких электронов образуются связывающие пары;
- 2) есть ли неподеленные пары и у каких атомов;
- 3) есть ли вакантные орбитали и у каких атомов;
- 4) возможно ли образование донорно-акцепторных связей.

## 7. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### Основные положения теории Вернера о строении комплексных соединений

Многие процессы жизнедеятельности организма протекают с участием комплексных соединений. В живых организмах присутствуют комплексные соединения биогенных металлов с белками, витаминами и другими веществами, играющими роль ферментов или выполняющими специфические функции в обмене веществ.

В XIX в. в химии было накоплено большое число фактов, необъяснимых с точки зрения существовавшей тогда теории валентности. Многие вещества, в которых элементы, казалось бы, уже полностью использовали свои валентности, сохраняли способность к дальнейшему присоединению различных ионов и молекул. При этом новые, «незаконные» (с точки зрения теории валентности) связи оказывались не менее прочными, чем «обычные» валентные связи. Некоторые из вновь открытых соединений были названы двойными солями (например,  $3\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ ), другие – аммиакатами, (например  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ), третьи – кристаллогидратами ( $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и т. д.

Крупнейший русский химик Лев Александрович Чугаев, получивший мировое признание за работы по химии комплексных соединений, писал, что эта область «по своей запутанности, по противоречивости фактических данных и отсутствию какой-либо общей руководящей идеи казалась совершенно безнадежной для систематической разработки».

Такой «общей руководящей идеей» стала разработанная к 1893 г. швейцарским химиком Альфредом Вернером **теория строения комплексных (или координационных) соединений**

Вернер разделил все неорганические вещества на так называемые соединения первого и высшего порядка. К соединениям первого порядка он отнес главным образом достаточно простые по своей структуре вещества ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{PCl}_3$ ). Соединениями высшего порядка ученый предложил считать продукты взаимодействия между собой соединений первого порядка – кристаллогидраты, аммиакаты, полисульфиды, двойные соли, а также комплексные соединения.

**Комплексное соединение**, по Вернеру, имеет в своей структуре центральный атом (ион), названный **комплекссообразователем**, который равномерно окружен различными ионами или нейтральными молекулами. **Комплекссообразователь (центральный атом)** – атом или ион, предоставляя свободные



атомные орбитали, является акцептором электронных пар и занимает центральное положение в комплексном соединении.

Молекулы или ионы, которые окружают комплексообразователь, позднее названные **лигандами** (от *лат.* *ligare* – «связывать») являются донорами электронных пар и непосредственно связаны с центральным атомом (ионом) ковалентной связью, образованной по донорно-акцепторному механизму.

Роль комплексообразователя может играть любой элемент периодической системы. В соответствии со своей химической природой неметаллические элементы обычно дают анионные комплексы, в которых роль лигандов играют атомы наиболее электроотрицательных элементов. Типичные металлические элементы (щелочные и щелочноземельные металлы) проявляют слабую способность к комплексообразованию. Амфотерные элементы, которые занимают промежуточное положение между типичными металлическими и неметаллическими элементами, образуют как катионные, так и анионные комплексные соединения, например  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  и  $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ . Наиболее выраженную способность к комплексообразованию проявляют атомы или ионы d-, и f-элементов, так как они имеют достаточно большой заряд ядра и способны предоставлять необходимое количество вакантных орбиталей для образования связей с лигандами.

Число донорных атомов лигандов, непосредственно связанных с центральным атомом, называется его **координационным числом**. Значение координационного числа комплексообразователя зависит от многих факторов, но обычно оно равно удвоенному заряду иона комплексообразователя.

Вернер предложил в каждом комплексном соединении различать две координационные сферы: внутреннюю и внешнюю. **Внутренняя сфера** комплексного соединения есть совокупность центрального атома и лигандов. При записи состава комплексных соединений принято центральный атом вместе со всеми ионами и молекулами, входящими во внутреннюю сферу, заключать в квадратные скобки. Вне скобок остаются лишь ионы внешней сферы, нейтрализующие заряд комплексного иона; в ряде комплексных соединений внешняя сфера может отсутствовать. Ионы внешней сферы связаны с комплексным ионом посредством ионной связи.

Именно внешние ионы при растворении комплексного соединения в воде легко отщепляются и находятся в растворе самостоятельно, обуславливая (совместно с комплексным ионом) его электропроводность. Лиганды внутренней координационной сферы связаны с центральным атомом настолько прочно, что, по меткому выражению Вернера, словно «исчезают» внутри комплекса, не проявляя себя ни в аналитических реакциях, ни в электропроводности раствора. Именно поэтому, **комплексными** Вернер назвал **соединения, устойчивые**

в растворах и не проявляющие свойств исходных для них соединений первого порядка (рис. 7.1).



**Рис. 7.1.** Строение комплексных соединений:  
а) гексацианоферрат(III) калия, б) хлорид диамминсеребра (I).

## Классификация комплексных соединений

По характеру электрического заряда комплексного иона различают катионные, анионные и нейтральные комплексные соединения.

Заряд комплексного иона определяется алгебраической суммой зарядов комплексообразователя и всех лигандов.

Внутренняя сфера может быть:

А) заряжена положительно – такие комплексы называют катионными:

$[Al(H_2O)_6]Cl_3$  – хлорид гексаакваалюминия (III),

$[Zn(NH_3)_4]SO_4$  – сульфат тетраамминцинка (II).

Катионные комплексы образованы положительно заряженным комплексообразователем и нейтральными лигандами.

Б) заряжена отрицательно – комплексы называют анионные:

$K_2[BeF_4]$  – тетрафторобериллат (II) калия,

$Na_3[Fe(CN)_6]$  – гексацианоферрат (III) натрия.

В роли комплексообразователя в анионном комплексе выступает положительно заряженный ион, а лигандами являются атомы с отрицательной степенью окисления.

В) электронейтральные:

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]$  – дихлородиамминплатина (II),

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  – тетракарбонилникеля

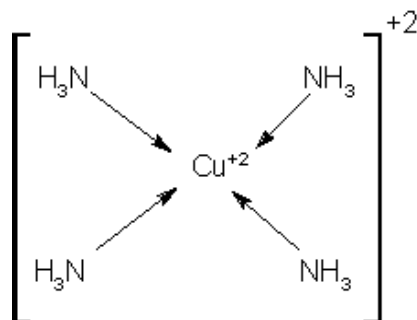
Нейтральные комплексы образуются при координации вокруг атома молекул, а также при одновременной координации вокруг положительно заряженного комплексообразователя отрицательных ионов и молекул.

По природе входящих в комплексный ион лигандов комплексные соединения могут быть классифицированы следующим образом: если в составе комплексного иона лиганды молекулы аммиака, то такие комплексы называются аммиакатами, например  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  – сульфат тетрааминмеди (II); лиганды молекулы воды – аквакомплексы или гидраты:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$  – бромид гексааквахрома (III); лиганды представлены остатками кислот – ацидокомплексы:  $\text{K}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]$  – дисульфатобериллат (II) калия.

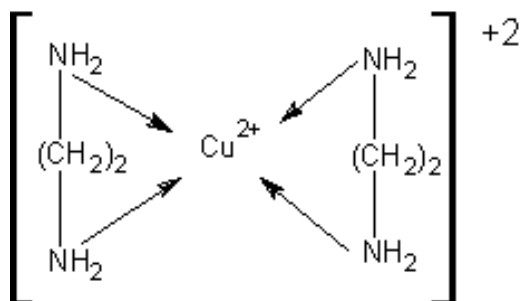
Лиганды могут занимать в координационной сфере одно или несколько мест, т.е. образовывать одну или несколько связей с комплексообразователем. Это свойство лигандов получило название – **дентантность**. По этому признаку различают моно-, би-, полидентантные комплексные соединения.

Примерами монодентантных лигандов являются ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  и др.

Структуру монодентантного комплексного иона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$  можно представить следующим образом:



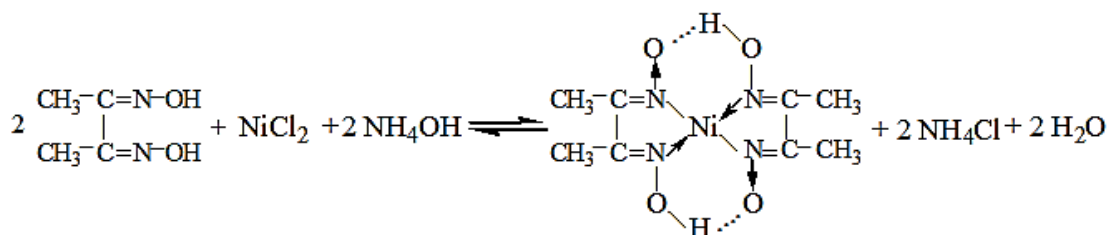
К бидентантным комплексным соединениям относится (бис) этилендиаминмеди (II):



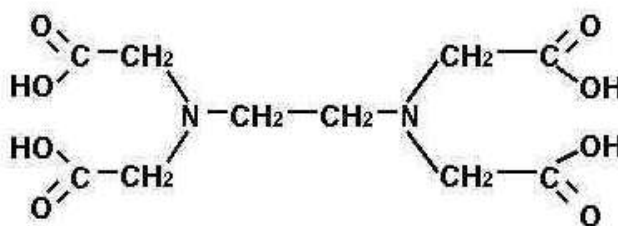
Известно множество полидентантных лигандов, которые могут занимать сразу несколько координационных мест. Если они координируются одним и тем же центральным атомом, образуются комплексы, которые называются

хелатными (от греч. «хеле» – «клешня»). В хелатных комплексах лиганды как бы обхватывают центральный атом, подобно клешням краба.

Так, диметилглиоксим (реактив Чугаева) служит аналитическим реагентом на никель: он образует с ионами  $\text{Ni}^{+2}$  малиново-красный хелатный комплекс:



К полидентатным комплексным соединениям относится этилендиамин-тетрауксусная кислота (EDTA) или другое ее название – Трилон А:



## Номенклатура комплексных соединений

Для того чтобы составить название комплекса необходимо в соединении выделить внутреннюю и внешнюю сферы, определить тип комплексного иона (катионный, анионный, электронейтральный), заряд комплексообразователя, количество и природу лигандов.

Для катионных комплексов название строится следующим образом: обозначается внешняя сфера, которая заряжена отрицательно. Название ионов внешней сферы записывается отдельным словом, как бы разграничивая их с внутренней сферой комплексного соединения. Затем единым словом описывается строение внутренней сферы: сначала называя лиганды, указывая греческим числительным (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-) их количество. Если в состав комплексного соединения входят лиганды различной природы, то описание состава лигандов начинают с отрицательно заряженных ионов, а затем описывают состав нейтральных молекул. После этого добавляется название комплексообразователя, которое ставится в родительном падеже, и далее в скобках, римскими цифрами указывается его степень окисления.

Например:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Cl}$  – хлорид дибромотетрааквахрома (III),

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  – сульфат тетраамминмеди (II).

Для комплексных соединений, которые относят к анионному типу, название начинают составлять с описания строения внутренней сферы комплекса. Аналогично катионному типу описывают лиганды, а затем латинское название комплексообразователя с прибавлением к нему суффикса – ат, что указывает на отрицательный заряд комплексного иона. Затем указывается степень окисления центрального иона и отдельным словом название ионов внешней сферы в родительном падеже. Например,  $\text{Na}_4[\text{Be}(\text{OH})_6]$  – гексагидроксобериллат (II) натрия,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферрат (III) калия,  $\text{Ba}[\text{ZnCl}_4]$  – тетрахлороцинкат (II) бария.

Электронейтральные комплексные соединения называют, описывая строение комплексного иона, так как отсутствуют ионы внешней сферы:  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$  – тетрахлородиакваплатина (IV)

Таблица 8

**Названия некоторых типов лигандов, встречающихся  
в комплексных соединениях**

Формула лиганда	Название лиганда	Формула лиганда	Название лиганда
$\text{CN}^-$	циано–	$\text{SCN}^-$	родано–, тиоциано
$\text{Br}^-$	бromo–	$\text{NO}_3^-$	нитро–
$\text{Cl}^-$	хлоро–	$\text{NO}_2^-$	нитрито–
$\text{SO}_4^{2-}$	сульфато–	$\text{CO}_3^{2-}$	карбонато–
$\text{OH}^-$	гидроксо–	$\text{H}_2\text{O}$	аква–
$\text{SO}_3^{2-}$	сульфито–	$\text{NH}_3$	амин–
$(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$	тиосульфато–	$\text{CO}$	карбонил–

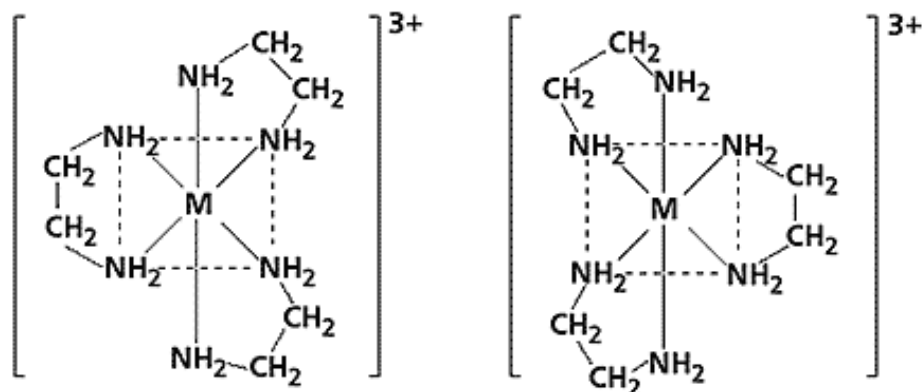
Помимо использования номенклатурных названий, некоторые комплексные соединения имеют тривиальные названия, т.е. исторически сложившиеся. Например:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – красная кровяная соль,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – желтая кровяная соль,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – берлинская лазурь, цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  – соль Пейроне, транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  – соль Рейзе.

## Изомерия комплексных соединений

Нередко комплексные соединения, имеющие одинаковый состав, различаются строением и свойствами. Это явление носит название – изомерия. В комплексных соединениях возможны следующие виды изомерии: оптическая, геометрическая, ионизационная, координационная.

Оптическая изомерия характеризуется способностью вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света. Два изомера отличаются друг от

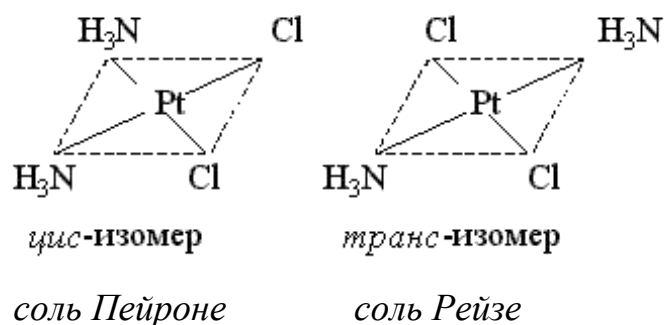
друга направлением вращения плоскости поляризации: один называют правым, другой – левым изомером. Правые и левые изомеры оказываются зеркальными изображениями друг друга и не могут быть совмещены в пространстве.



Геометрическая (цис – транс) изомерия проявляется для комплексов с разнообразными лигандами, например, для соединений состава  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .

В первом соединении молекулы аммиака расположены в соседних вершинах октаэдра. Такие соединения называются **цис – изомерами** (cis – по одну сторону). Во втором соединении молекулы аммиака расположены в противоположных вершинах октаэдра, такого типа соединения называются **транс – изомерами** (trans – по ту сторону).

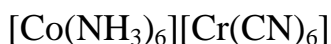
Соединение  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  – квадратный комплекс также существует в виде цис- и транс-изомера:



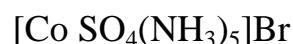
Геометрические изомеры комплексных соединений различаются не только по физическим и химическим свойствам, но и по биологической активности. Так, цис-изомер  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  проявляет ярко выраженную противоопухолевую активность, а транс – изомер – не проявляет. Следовательно, не только состав, но и геометрия внутренней сферы комплексных соединений чрезвычайно важна для их биологического действия.

**Координационная изомерия** выражается в различной координации двух типов лигандов относительно двух разных комплексообразователей, например:





Ионизационная изомерия проявляется в неодинаковом распределении анионов между внутренней и внешней сферами, например, для соединения состава:



красно-фиолетовый цвет

красный цвет

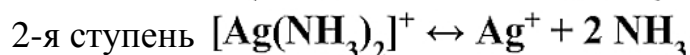
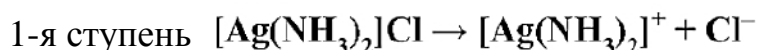
Из растворов изомера красно-фиолетового цвета не удастся осадить бромид ионы  $\text{Br}^-$ , но при действии ионами  $\text{Ba}^{2+}$  осаждаются  $\text{BaSO}_4$  (сульфат бария). В растворе изомера красного цвета, наоборот, не удастся осадить  $\text{SO}_4^{2-}$  – ионы, но действием  $\text{AgNO}_3$  осаждаются бромид серебра  $\text{AgBr}$ .

## Устойчивость комплексных соединений

**Комплексные соединения** – устойчивые химические соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся ионы, способные самостоятельно существовать в растворах.

В растворах комплексные соединения могут подвергаться первичной и вторичной диссоциации.

**Первичная диссоциация комплексного соединения** – это распад комплексного соединения в растворе на комплексный ион и ионы внешней сферы. В водных растворах первичная диссоциация комплексных соединений связана с разрывом в них ионной связи, и поэтому она практически необратима. Возникающий в результате первичной диссоциации комплексный ион ведет себя в растворе как целая самостоятельная частица с характерными для нее свойствами. Поэтому в водных растворах комплексных соединений, как правило, нельзя обнаружить присутствие ионов или молекул, входящих в состав внутренней сферы. **Вторичная диссоциация комплексного соединения** – это распад внутренней сферы комплекса на составляющие ее компоненты. Этот вид диссоциации комплексного соединения связан с разрывом ковалентной связи, поэтому вторичная диссоциация сильно затруднена и имеет ярко выраженный равновесный характер подобно диссоциации слабых электролитов:



Вторичная диссоциация, как всякий равновесный процесс, характеризуется константой равновесия. Для количественной характеристики устойчивости внутренней сферы комплексного соединения используют константу равновесия,

описывающую полную диссоциацию внутренней сферы комплексного соединения, называемую константой нестойкости (неустойчивости).

Для комплексного иона  $[Ag(NH_3)_2]^+$  выражение константы нестойкости имеет вид:

$$K_H = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]}$$

Чем меньше  $K_H$ , тем стабильнее комплексный ион, т.е. тем меньше он диссоциирует в водном растворе. Значение константы нестойкости зависит от природы комплексного соединения и свидетельствует о прочности связывания ионов в водных растворах (табл. 9).

Таблица 9

**Константы нестойкости комплексных ионов**

Комплексный ион	$K_H$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-36}$

## Медико-биологическая роль комплексных соединений

Многие вещества, присутствующие в организме: аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты и их основания, витамины, гормоны, порфирины, – являются активными лигандами и, взаимодействуя катионами биометаллов, образуют многообразные комплексные соединения, выполняющие определенные биологические функции. Некоторые природные комплексные соединения содержат в качестве хелатообразующего лиганда порфириновые производные, в которых за счет электронодонорных свойств четырех атомов азота образуются связи с комплексообразователем. В зависимости от природы комплексообразователя изменяются биологические функции этих комплексов.

Кровь содержит комплексное соединение железа – гемоглобин, в нем атом железа, имея одну «координационную вакансию», может связываться с молекулой кислорода. При железодефицитной анемии (малокровии) количество гемоглобина в крови снижается. Для лечения назначают прием препаратов железа. Наиболее эффективные, в которых железо связано в комплекс, например с аскорбиновой кислотой или никотинамидом (витамином РР).

Похожий на гемоглобин комплекс есть и в зеленых растениях: комплексы порфирина с катионом магния образуют активную часть молекулы хлорофилла (рис. 7.2).

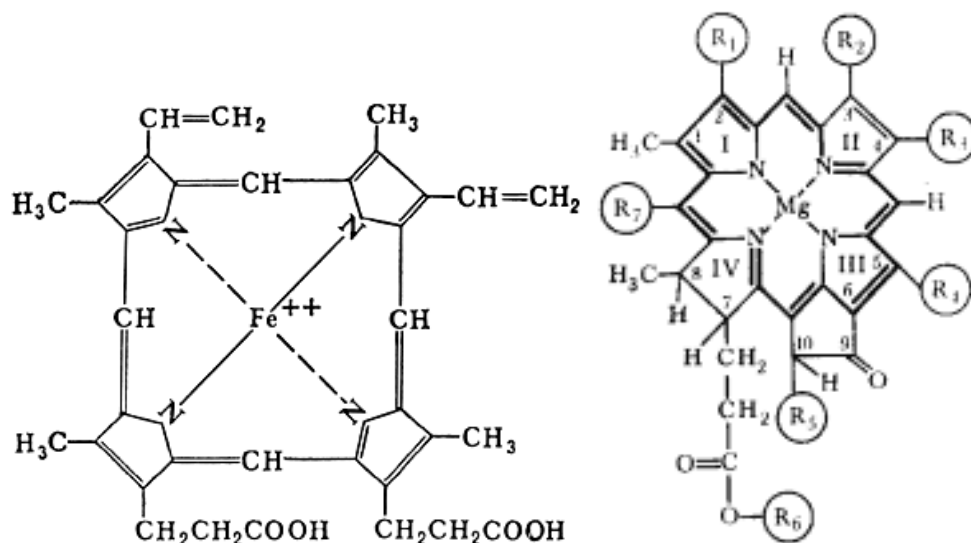


Рис. 7.2 Активная часть молекул гемоглобина и хлорофилла

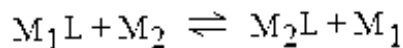
Связанные в комплексы ионы кобальта, молибдена, меди присутствуют в ферментах, без которых не может функционировать ни один живой организм. В организме постоянно происходит образование и разрушение жизненно необходимых биоконплексов, построенных из катионов «металлов жизни», или биометаллов и биолигандов. При этом за счет обмена с окружающей средой поддерживается на определенном уровне концентрация участвующих в этом равновесии веществ, обеспечивая состояние металлолигандного гомеостаза. Нарушение этого состояния смещает равновесие в ту или иную сторону, что приводит к изменениям в метаболизме организма.

Нарушение металлолигандного гомеостаза происходит по разным причинам: долговременное непоступление в организм катионов биогенных металлов или поступление их в значительно меньших количествах, чем необходимо для жизнедеятельности; поступление катионов биометаллов в количествах заметно больших, чем необходимо для жизнедеятельности.

Эти нарушения могут быть вызваны несбалансированным питанием или биогеохимическими особенностями территорий, где проживает человек.

Более серьезные нарушения в метаболизме организма вызываются поступлением катионов металлов-токсикантов (тяжелых металлов) или лигандов-токсикантов. В результате деятельности человека в окружающую среду поступают различные вещества. Существенную роль в загрязнении окружающей среды играют: электрохимические производства, поставляющие практически любые металлы-токсиканты, особенно ртуть, кадмий и хром; выхлопные газы

автотранспорта – свинец; а также отходы металлургической и атомной промышленности, поставляющие широкий спектр различных металлов-токсикантов.



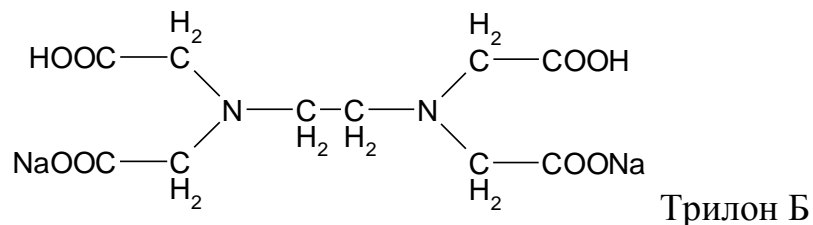
где  $M_1L$  – биокомплекс;  $M_2$  – ион поступающего d-металла.

В результате возможно накопление чуждого организму комплекса  $M_2L$ , обладающего токсичным действием. К примеру, катионы ртути прочнее связываются цианид-ионами, чем катионы меди, вытесняя их, а также катионы марганца, железа и др. из относительно нестабильных биокомплексов, что будет вести к токсикозному состоянию.

Попадание их в организм может вызвать тяжелые последствия, например появление опухолей, мутагенез, нарушение обмена веществ.

Детоксикацию организма от металлов-токсикантов можно проводить при помощи лиганд-препаратов на основе полидентантных лигандов, которые образуют с токсикантами прочные водорастворимые комплексы (хелатотерапия).

Один из наиболее известных полидентантных лигандов – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (другие названия: ЭДТА, комплексон III, трилон Б). Для связи с центральным атомом этот лиганд может использовать до шести центров: четыре атома кислорода карбоксильных групп и неподеленные пары электронов атомов азота.



Для детоксикации организма при отравлении эффективными препаратами являются унитиол и сукцимер. Эти хелатирующие агенты связывают почти все металлы-токсиканты, но не выводят из организма ионы биогенных металлов. Такие препараты получили название – антидоты.



Важную группу лекарственных препаратов составляют комплексы, в которых ионы-комплексобразователи выполняют роль не токсикантов, а лекарственных средств. К 2500 году до н.э. восходит история применения в медицине золота, которое использовали в Китае для лечения проказы. В настоящее время соединения этого металла употребляют в основном при лечении ревматоидного артрита, когда наиболее активные в физиологическом отношении

атомы золота, в степени окисления +1, стабилизируются серосодержащими лигандами гидролитических ферментов, что блокирует разрушающее действие их на суставы. Инертные, устойчивые хелаты золота обладают значительной анти-вирусной активностью. При этом они эффективны даже по отношению к тем из микроорганизмов, которые нечувствительны к влиянию антибиотиков. Существенно, что требующиеся для этого концентрации хелатов в большинстве случаев практически нетоксичны. Поэтому хелаты золота, а также цинка, всё чаще используют для борьбы с вирусными инфекциями кожи и ран.

Токсический эффект некоторых комплексов реализуется при создании противораковых препаратов. Для разрушения раковых клеток особенно удачным оказалось применение соединений элементов восьмой группы: никеля, палладия и платины. Анионные комплексы платины (IV) оказывают бактерицидное действие (например, гексахлороплатинаты (IV)); нейтральные способны приостанавливать деление, но не рост клеток (например, цис-тетрахлородиаминоплатина (IV)); цис-комплексы платины (II) обладают противоопухолевыми и лизогенными свойствами (например, цис-дихлородиаминоплатина (II) или цис-платин, соль Пейроне). Использование некоторых из этих комплексов в качестве противораковых препаратов приводило к снижению смертности, повышению числа случаев полного излечения и давало иммунитет к опухолям, вызываемых канцерогенами и вирусами. При совместном использовании таких комплексов с другими лекарственными препаратами наблюдался синергический эффект, а вред, наносимый клеткам нормальных тканей, оказался возместимым. Положительное действие комплексных соединений в лечении раковых заболеваний, как правило, вызвано блокированием ими участков ДНК, принимающих участие в передаче генетической информации.

## **Химическая связь в комплексных соединениях.**

### **Описание комплексных соединений с позиции теории валентных связей**

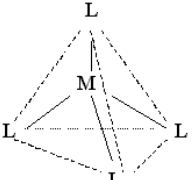
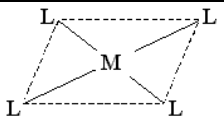
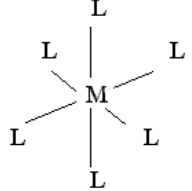
В образовании химической связи во внутренней сфере комплексного соединения важнейшую роль играет донорно-акцепторное взаимодействие лигандов (доноры электронных пар) и комплексообразователя (акцептор).

При этом взаимодействии происходит образование ковалентной химической связи, что определяет строго определенное пространственное расположение лигандов вокруг комплексообразователя и достаточно высокую устойчивость к диссоциации комплексного иона.

Комплексообразователь (атом или катион металла) предоставляет свободные орбитали внешних электронных слоев, которые гибридизуясь, т.е. выравниваясь по энергии и форме, располагаются в пространстве определенным образом. Это и создает структуру внутренней сферы комплекса, которая определяется типом гибридизации исходных свободных атомных орбиталей комплексообразователя. Ионы внешней сферы связаны с комплексным ионом посредством ионной связи.

Таблица 10

**Тип гибридизации комплексообразователя и структура внутренней сферы комплексного соединения**

К.Ч.	Тип гибридизации	Геометрия расположения связей	Структура	Пример комплексного соединения
2	sp	L – M – L	линейная	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	$\text{sp}^3$		тетраэдрическая	$[\text{BF}_4]^-$ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	$\text{sp}^2\text{d}$		квадратно-плоскостная	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
6	$\text{sp}^3\text{d}^2$ , ( $\text{d}^2\text{sp}^3$ )		октаэдрическая	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$

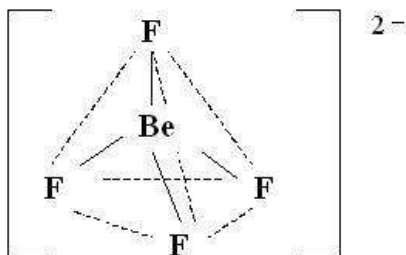
Для объяснения образования и свойств комплексных соединений применяют ряд теорий, в том числе и теорию строения валентных связей. Образование комплексов теория валентных связей относит за счет донорно-акцепторного взаимодействия комплексообразователя и лигандов. Так, строение тетраэдрического иона  $[\text{AlBr}_4]^-$  можно рассмотреть следующим образом:





Электронное строение комплексообразователя и лигандов показывает, что комплексообразователь способен предоставить свободные орбитали для образования связи по донорно-акцепторному механизму, а лиганды имеют неподеленные пары электронов, т.е. могут быть донорами электронных пар.

Координационное число комплексного иона равно 4, такое же число вакантных орбиталей комплексообразователя должно принять участие в процессе гибридизации, следовательно, тип гибридизации комплексообразователя –  $sp^3$ , что обуславливает его геометрию в пространстве – тетраэдрическое строение.



### **Химическая связь в комплексных соединениях. Описание комплексных соединений с позиции теории кристаллического поля (ТКП) и метода молекулярных орбиталей (ММО)**

Основные положения ТКП:

1) между центральным атомом и лигандами действуют силы электростатического притяжения двух типов: ионное (например, в  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ) и ион-дипольное (например, в  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ). Равновесная конфигурация комплекса определяется результатом действия сил притяжения и отталкивания ионов (или иона и диполей);

2) окружающие центральный атом лиганды рассматриваются как бесструктурные частицы определенного заряда и радиуса ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) или как частицы с определенными дипольными моментами ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ), создающими вокруг центрального иона электростатическое поле;

3) центральный атом рассматривается детально с учетом его электронной структуры и применением квантово-химического подхода для описания поведения электронов, находящихся на d- и f-оболочках.

Теория кристаллического поля основана на предположении, что между комплексообразователем и лигандами осуществляется ионная связь. Однако в отличие от классических электростатических представлений в теории кристаллического

поля учитывается влияние электростатического поля лигандов на энергетическое состояние электронов комплексообразователя.

Лиганды, как отрицательные заряды, создают вокруг комплексообразователя электростатическое поле, в котором d-подуровни энергии комплексообразователя расщепляются (рис. 7.3).

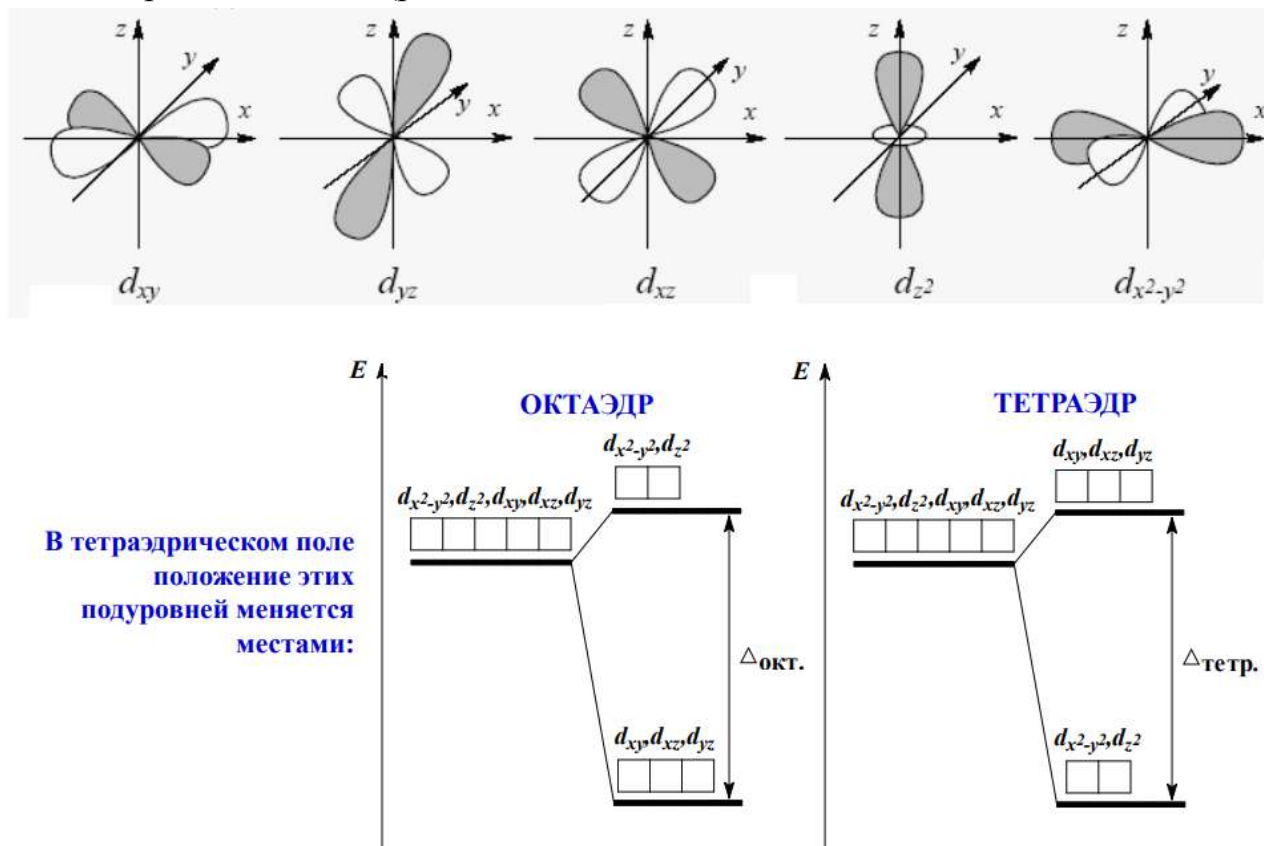


Рис. 7.3. Расщепление d-подуровня

Чем сильнее октаэдрическое поле лигандов, тем больше величина параметра расщепления. В зависимости от силы поля лигандов заселение орбиталей электронами идёт по-разному. В сильном поле сначала полностью заселяются  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  – орбитали, а затем  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  – орбитали.

В слабом поле идёт последовательное заселение d-орбиталей в соответствии с правилом Хунда.

Одной из количественных характеристик ТКП является энергия (параметр) расщепления  $\Delta$ . Энергия расщепления зависит от размеров центрального иона, его заряда, электронной конфигурации и от природы лиганда. Эту величину определяют экспериментально по спектрам поглощения координационных соединений в видимой и УФ-областях.

Возбуждение электрона с нижнего уровня на верхний сопровождается поглощением энергии и появлением в спектре полосы, максимум которой соответствует энергии расщепления  $\Delta$ ; – значение  $\Delta$  обычно

выражают в волновых числах  $\nu = 1/\lambda \text{ см}^{-1}$ . Большинство значений  $\Delta$  лежит в пределах от 10 000 до 30 000  $\text{см}^{-1}$ .

Энергия расщепления в октаэдрическом поле (рис. 7.4) больше, чем в тетраэдрическом (рис. 7.5), содержащем те же лиганды, и равен  $\Delta_{\text{окт}} = 9/4\Delta_{\text{тетр}}$ , что связано с расположением d-орбиталей в пространстве относительно лиганд. В ряду 3d-, 4d-, 5d-элементов при прочих равных условиях  $\Delta$  увеличивается от периода к периоду на 30–35%.

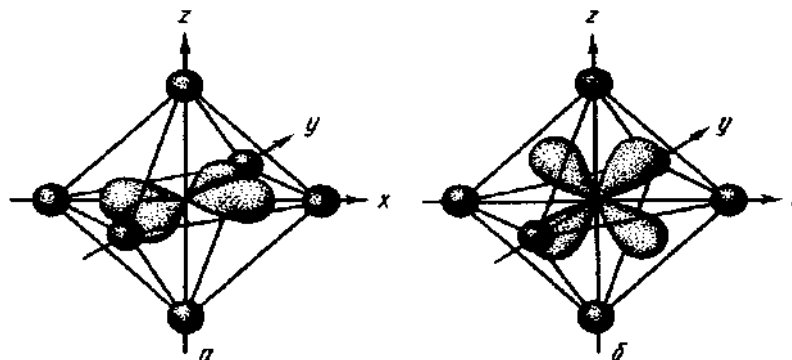


Рис. 7.4 Расположение лиганд и  $dx^2-y^2$  и  $d_{xy}$ -орбиталей в октаэдрическом поле.

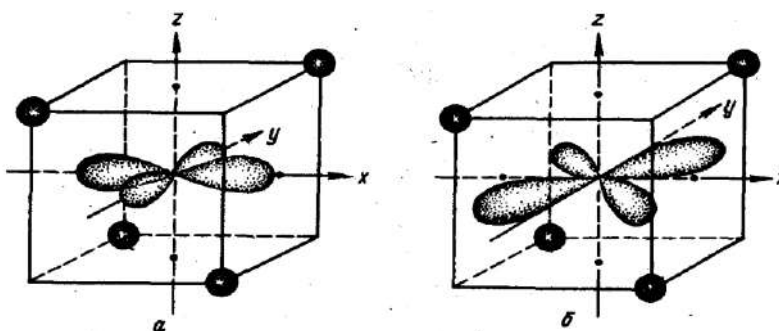
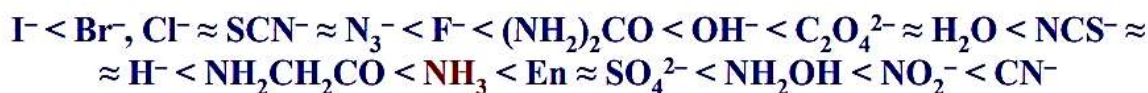


Рис. 7.5 Расположение лиганд и  $dx^2-y^2$  и  $d_{xy}$ -орбиталей в тетраэдрическом поле.

Все лиганды по способности расщепления располагают в спектрохимический ряд:



С позиции ТКП возможно объяснение многих свойств комплексов:

1. Цвет. Окраска координационного соединения определяется длиной волны, соответствующей энергии расщепления.

2. Магнитные свойства. Так для комплексов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  в сильном поле лигандов  $\text{CN}^-$  d<sup>6</sup>-электроны иона  $\text{Fe}^{2+}$  образуют низкоспиновой комплекс; суммарный спин  $S = 0$ , и комплексный ион становится диамагнитным, что подтверждается экспериментальными данными, а в слабом поле  $\text{H}_2\text{O}$

четыре из шести d-электронов неспарены и  $S = 2$ , поэтому ион  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – парамагнитен.

## Лабораторная работа «Комплексные соединения»

**Опыт 1.** Получение комплексного тиосульфата серебра.

В пробирку с раствором нитрата серебра прибавьте по каплям раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и наблюдайте растворение выпавшего осадка тиосульфата серебра.

Напишите уравнения взаимодействия нитрата серебра с тиосульфатом натрия с образованием тиосульфата серебра и растворение последнего в избытке осадителя.

**Опыт 2.** Образование комплексной соли меди.

В пробирку сульфата меди добавьте раствор аммиака до полного растворения выпавшего вначале голубого осадка основной соли. Отметьте цвет полученного раствора комплексной соли меди. Зная, что координационное число меди равно 4, напишите уравнение реакции взаимодействия сульфата меди с раствором аммиака и уравнение электролитической диссоциации комплексной соли.

**Опыт 3.** Получение комплексной соли никеля.

К раствору сульфата никеля (II) прилейте раствора аммиака до растворения образующейся вначале зеленой основной соли никеля. Получается синефиолетовый раствор комплексной соли никеля. Составьте уравнения реакции, зная, что координационное число никеля – 6.

**Опыт 4.** Взаимодействие гексацианоферрата (II) с сульфатом меди.

В пробирку с сульфатом меди добавьте раствора гексацианоферрата (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Отметьте цвет образовавшегося осадка меди. Напишите молекулярное и ионное уравнения проделанной реакции.

**Опыт 5.** Взаимодействие гексацианоферрата калия с солями 3-х валентного железа.

К раствору хлорного железа  $\text{FeCl}_3$  прибавьте раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наблюдайте выпадение осадка берлинской лазури. К небольшой части добавьте избыток раствора щелочи и хорошо взболтайте. Наблюдайте образование бурого осадка и желтого раствора гексацианоферрата (II) щелочного металла.

Напишите все уравнения произведенных реакций в молекулярной и ионной формах.

**Опыт 6.** Взаимодействие между гексацианоферратом (II) калия и солями 2-х валентного железа. К раствору  $\text{FeSO}_4$  прибавьте несколько капель раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наблюдайте выпадение осадка турнбулевой сини. Напишите уравнение реакции.

**Опыт 7.** Электролитическая диссоциация комплексной соли  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Налейте в две пробирки раствора хлорного железа, а в две другие гексацианоферрата (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Прибавьте в одну из пробирок с раствором хлорного железа и раствором  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  раствора едкого натра, в остальные растворы – роданистого аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Объясните, почему в пробирках с раствором хлорного железа выпадает осадок и изменяется окраска, а в растворе гексацианоферрата (III) калия изменения не наблюдаются, хотя в обеих солях содержится трехвалентное железо.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Назовите следующие комплексные соединения:

$\text{Ba}[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ ,  $\text{K}_4[\text{CoF}_6]$ .

2. Напишите формулы следующих соединений:

- а) триоксалатокобальтат(III) натрия,
- б) хлорид дибромотетраамминплатины(IV),
- в) тетрароданодиаквахромат(III) калия,
- г) сульфат пентаамминакваникеля(II),
- д) нитрат карбонатотетраамминхрома(III).

3. Для каких из комплексных соединений может быть характерна цис- и транс-изомерия:

- а) хлорид фторотриаквамеди(II),
- б) дихлоротетраамминплатина(II),
- в) тетранитродиаамминкобальт(III) калия,
- г) дибромодиоксалатоиридат(III) натрия?

4. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,1М  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , если константа неустойчивости комплексного иона равна  $5,89 \cdot 10^{-8}$ . Раствор соли содержит 5 г/л  $\text{NH}_3$ .

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### Основная литература:

1. Бабков А. В. Общая и неорганическая химия : учебник / А. В. Бабков, Т. И. Барабанова, В. А. Попков. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2020. – 384 с. – ISBN 978-5-9704-5391-9. – Текст : электронный // ЭБС «Консультант студента» : [сайт]. – URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970453919.html>.
2. Жолнини А. В. Общая химия : учебник / А. В. Жолнин ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Жолнина. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2014. – 400 с. – ISBN 978-5-9704-2956-3. – Текст : электронный // ЭБС «Консультант студента» : [сайт]. – URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970429563.html>.

### Дополнительная литература:

1. Батаева Е. В. Задачи и упражнения по общей химии : учеб. пособие для студентов клас. ун-тов, обучающихся по нехим. специальностям / Е. В. Батаева, А. А. Буданова ; под ред. С. Ф. Дунаева ; Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, Хим. фак. – Москва : Академия, 2010. – 156 с. – (Высшее профессиональное образование) (Естественные науки). – Текст : непосредственный.
2. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия : учеб. для студентов хим.-технол. специальностей вузов / Н. С. Ахметов. – 7-е изд., стер. – Москва : Высш. шк., 2009. – 744 с. – Текст : непосредственный.
3. Балецкая Л. Г. Неорганическая химия : учеб. пособие для студентов вузов / Л. Г. Балецкая. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2010. – 317 с. : ил. – (Высшее образование). – Текст : непосредственный.
4. Попков В. А. Общая химия : учеб. для студентов мед. вузов / В. А. Попков, С. А. Пузаков. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2010. – 976 с. : ил. – Текст : непосредственный.
5. Попков В. А. Общая химия : учеб. пособие для вузов / Попков В. А., Пузаков С. А. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2010. – 976 с. : ил. – ISBN 978-5-9704-1570-2. – Текст : электронный // ЭБС «Консультант студента» : [сайт]. – URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970415702.html>.
6. Габриелян О. С. Химия : учеб. для студентов учреждений сред. проф. образования / Габриелян О. С., Остроумов И. Г. – 9-е изд., стер. – Москва : Академия, 2011. – 336 с. : ил. – Текст : непосредственный.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учеб. для студентов вузов, обучающихся по мед., биол., агроном., ветеринар., экол. специальностям / Ершов Ю. А., Попков В. А., Берлянд А. С., Книжник А. З. ; под ред. Ю. А. Ершова. – 6-е изд., испр. – Москва : Высш. шк., 2007. – 559, [1] с. : ил. – Текст : непосредственный.