

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ЛЕСА»

А.Н. Иванкин, Г.Л. Олиференко, О.П. Прошина, Ю.Н. Жилин

ХИМИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ.
Задачи и решения



Москва
Издательство Московского государственного университета леса
2016

УДК 543

И18

Иванкин, А.Н. Химия и биотехнология. Задачи и решения: учебное пособие/А. Н. Иванкин, Г.Л. Олиференко, О.П. Прошина, Ю.Н. Жилин. – М.: ФГБОУ ВО МГУЛ, 2016. – 400 с.

В учебном пособии изложены теоретические основы химических и биотехнических процессов, изучаемых в курсах общей химии и экологических основ производств. Приведены примеры задач и расчетных решений по темам, а также представлен обширный справочный материал данных, необходимых для проведения расчетов. Глоссарий терминов представляет самостоятельный раздел, который может быть использован для самоподготовки. Материал составлен в соответствии с программами курсов «химии» и «основ биотехнологии» для студентов спец. «Химическая технология».

Рекомендуется для углубленного изучения студентами всех технических специальностей очной, очно-заочной, вечерней и дистанционной форм обучения.

Рецензенты: д.х.н., профессор И.А. Ямсков, зав. лабораторией физиологически активных биополимеров ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН;

д.в.н., доцент Кузнецова Т.Г., кафедра ветеринарно-санитарной экспертизы Московского государственного университета прикладной биотехнологии

Работа подготовлена на кафедре химии и биотехнологии
лесного комплекса

Авторы: Андрей Николаевич Иванкин, д.х.н., профессор;
Галина Львовна Олиференко, к.х.н., доцент;
Прошина Ольга Петровна, к.х.н., доцент;
Жилин Юрий Николаевич, к.т.н., доцент

© А.Н. Иванкин, Г.Л. Олиференко, О.П. Прошина, Ю.Н. Жилин 2016
© ГОУ ВПО МГУЛ, 2016

ВВЕДЕНИЕ

Основная цель преподавания дисциплины «Химия», входящей в федеральный компонент общих математических и естественнонаучных дисциплин, и базирующегося на его основе обучения по специальным дисциплинам, в частности по курсу «Экологические проблемы производств», состоит не только в освоении знаний по основным разделам дисциплины, но и в применении полученных знаний для решения прикладных задач и обеспечения всесторонней технической подготовки будущего специалиста, что создает предпосылки для успешного освоения всех технических дисциплин основной специальности.

Изучение курса химии должно способствовать формированию научного мировоззрения студентов, призвано содействовать усвоению других общеобразовательных и специальных дисциплин. Знание основных законов химии, развитие химического мышления и навыков научного экспериментирования, а также владение навыками поиска расчетных решений помогает современному инженеру решать многообразные проблемы физико-химического направления.

На базе химических знаний, полученных при изучении основ химии, а также других естественнонаучных дисциплин, прежде всего математики, физики и биологии, построен специальный курс – экологические основы производств, читаемый студентам пятого курса по специальности «Технология химической переработки древесины», основой которого, по существу, является экохимия с приложением к живым биологическим системам. Теоретические познания студентов в обязательном порядке должны подкрепляться практическими навыками, в том числе решением задач и выполнением простейших количественных расчетов.

В результате изучения дисциплины «химия» студент должен

знать:

научные и методологические основы химии как естественнонаучной дисциплины;

значение и место химии как прикладной науки, по законам которой происходят многие процессы в окружающей среде, действуют химические системы технологического оборудования и механизмов лесного комплекса;

основные химические элементы и их соединения, а также физико-

химические свойства реальных веществ, используемых в отрасли;

строение вещества, основные типы химической связи, основы химической термодинамики; теорию химического и фазового равновесия; химическую кинетику и катализ; основы электрохимии, поведение химических веществ в водной среде.

основные вещества в окружающей среде, последствия их взаимодействий и превращений, потенциальная опасность, способы защиты, инженерные решения.

уметь:

описывать состав, строение и свойства химических соединений, рассматриваемых в курсе;

определять возможность протекания реакций при различных условиях;

рассчитать тепловые эффекты реакций, используя справочный материал;

применить принцип смещения равновесия для конкретных обратимых химических процессов;

производить расчеты концентраций растворов солей, кислот и щелочей;

производить расчеты некоторых электрохимических процессов.

пользоваться справочной литературой по химии, уметь находить ответы на вопросы в учебной и научной литературе.

владеть:

принципами и методами простейших химико-технологических расчетов;

приемами постановки инженерных задач для решения их коллективом специалистов различных направлений.

иметь представление:

об электронной системе Интернет как глобальной сети и базы знаний;

об экологических задачах, возникающих вследствие нахождения вредных химических веществ в природе;

о современных проблемах, методах и средствах научных исследований в химии.

иметь опыт:

использования математических формул и уравнений в химии;

проведения химических экспериментов в лабораторных условиях, эта задача решается с использованием практикумов в химических лабораториях.

После изучения дисциплины «химия», как ее необходимое и логическое продолжение, рекомендуется изучение дисциплин: органическая химия, экология и экологические основы биотехнологии и производств лесного комплекса.

При изучении дисциплины «Экологические проблемы производств», на базе полученных химических представлений студент должен

знать:

научные и методологические основы современной биотехнологии;
особенности происходящих на молекулярном уровне биологических процессов и возможности их реализации в промышленном масштабе для получения разнообразных биологически активных веществ;

основные экотоксиканты, способы их идентификации и пути предотвращения попадания в окружающую среду;

значение и место биотехнологии как прикладной науки, играющей определенную роль в технологии лесозаготовительных и деревообрабатывающих производств;

основные законы биотехнологии, способствующие усвоению других общеобразовательных и специальных дисциплин.

уметь:

описывать состав, строение, свойства и превращения соединений, рассматриваемых в курсе;

производить расчеты концентраций веществ в объектах, находящихся в окружающей среде, а также в модельных образцах;

производить расчеты некоторых биотехнологических процессов;

пользоваться справочной литературой по биотехнологии, уметь находить ответы на вопросы в учебной и научной литературе.

владеть:

принципами и методами химических и физико-химических расчетов биопроцессов, протекающих в различных средах;

приемами постановки инженерных задач для решения их коллективом специалистов различных направлений.

иметь представление:

об электронной системе Интернет;

об использовании химии и биотехнологии в лесной промышленности;

об экологических задачах, решаемых в лесозаготовительных и деревообрабатывающих производствах;

о современных проблемах, методах и средствах научных исследований в химии и биотехнологии применительно к лесной промышленности.

иметь опыт:

использования математических моделей химических явлений и биотехнологических процессов для расчетов на ЭВМ;

проведения экохимических экспериментов в лабораторных условиях.

Полученные при изучении данных дисциплин знания будут использоваться при изучении других специальных предметов, а также при дипломном проектировании.

Раздел 1

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Глава 1

ОСНОВНЫЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

§ 1.1. Основные понятия и законы химии

Химия – одна из трех основных наук о природе. Две другие науки – физика и биология.

Химия – наука о веществах, их строении, свойствах и превращениях.

В широком смысле, вещество – это любой вид материи, обладающий собственной массой, например элементарные частицы. В химии понятие вещества более узкое, а именно: *вещество – это любая совокупность атомов и молекул.*

Превращения веществ, сопровождающиеся изменением состава и строения веществ, называются химическими реакциями.

Закон сохранения массы. Одно из основных положений химии – закон сохранения массы, открытие которого принадлежит двум великим химикам – М.В. Ломоносову и А.Л. Лавуазье.

Масса всех веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе всех продуктов реакции.

Масса веществ определяется взвешиванием, т. е. сравнением ее с известной массой разновесов. Единицей массы в Международной системе (СИ) является килограмм (кг). В химической практике широко используются дольные от килограмма единицы: грамм ($1 \text{ г} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$) и миллиграмм ($1 \text{ мг} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$).

Относительная атомная масса химических элементов. *Атомы – это мельчайшие химически неделимые частицы вещества.* Каждый атом обладает определенной массой, значение которой чрезвычайно мало (от $1 \cdot 10^{-24}$ до $1 \cdot 10^{-22}$ г) и недоступно для непосредственного измерения. Пользоваться такими значениями в химических расчетах очень неудобно, поэтому на практике вместо абсолютных масс атомов используются *относительные атомные массы* (A_r), т. е. некоторые соотношения между абсолютными массами различных атомов.

Относительная атомная масса элемента – это число, показывающее, во сколько раз масса одного атома данного элемента больше 1/12 части массы атома изотопа углерода (^{12}C).

Относительные атомные массы элементов указаны в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Для большинства элементов в Периодической системе указаны среднеарифметические значения относительных атомных масс для природной смеси изотопов этих элементов. Углерод также встречается в природе в виде двух устойчивых изотопов ^{12}C и ^{14}C , этой природной смеси отвечает значение относительной атомной массы 12,011. Относительная атомная масса природного кислорода (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) равна 15,9994, природного водорода (^1H , ^2H) – 1,00794 и т. п. Природный фтор состоит только из одного изотопа ^{19}F (изотопно-чистый элемент), его относительная атомная масса, равна 18,9984.

За основу единой (для физиков и химиков) шкалы относительных атомных масс в 1961 г. был выбран изотоп углерода-12, для которого значение относительной атомной массы установлено равным 12,0000 (точно). По современной шкале атомной единицей массы (а.е.м.) является унифицированная *углеродная единица*, равная $1,66057 \cdot 10^{-24}$ г (1/12 массы атома ^{12}C). Значения относительных атомных масс элементов определяют как частное от деления значения абсолютной массы атома данного элемента к 1/12 части абсолютной массы атома изотопа ^{12}C . Относительная атомная масса – безразмерная величина.

Пример. Масса атома фтора составляет $3,15481 \cdot 10^{-23}$ г, следовательно, относительная атомная масса фтора равна:

$$A_r(\text{F}) = 3,15481 \cdot 10^{-23} \text{ г} / 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 18,9984.$$

С относительной атомной массой численно совпадает абсолютная масса атома, измеренная в атомных единицах массы (а.е.м.)

Атомная единица массы – фундаментальная физико-химическая константа, ее значение будет уточняться по мере развития техники измерения.

Значения относительной атомной массы известны и для каждого *изотопа* любого элемента. Значения A_r для изотопов водорода ^1H (протий) и ^2H (дейтерий) равны 1,0078 и 2,0141, для изотопов ^{18}O , ^{17}O и ^{16}O – соответственно 15,9949; 16,9991 и 17,9992; для изотопа ^{27}Al – 26,9815. Целое число, которое указано в левом верхнем индексе у символа изотопа элемента, есть фактически округленное значение его относительной атомной массы.

Оно называется *массовым числом* изотопа и равно сумме нуклонов (протонов и нейтронов) в ядре атома этого изотопа.

Примеры.

| | |
|------------------|------------------------|
| ^{19}F | 18,998403 \approx 19 |
| ^{27}Al | 26,98154 \approx 27 |

Масса одного нуклона (определение нуклона см. далее) в атомных единицах массы равна приблизительно единице; точные значения: $m_p =$

1,007276 (а.е.м.) для протона, $m_n = 1,008665$ (а.е.м.) для нейтрона. Отсюда ясен выбор шкалы для относительных атомных масс элементов; простейший атом водорода (один протон в ядре) должен иметь единичное значение A_r , приблизительно равное массе протона (точное значение 1,00794).

Коэффициентом пропорциональности между единицей массы – граммом и единицей относительной атомной массы является число Авогадро, равное $6,022 \cdot 10^{23}$.

Относительная молекулярная масса. Молекула – это наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Подобно тому, как каждому элементу присуще определенное значение относительной атомной массы A_r , так и каждое химическое соединение имеет свое значение *относительной молекулярной массы* (обозначается M_r). Относительная молекулярная масса соединения есть мера массы молекулы этого соединения.

Относительная молекулярная масса химического соединения – это число, показывающее, во сколько раз абсолютная масса одной молекулы этого соединения больше атомной единицы массы.

Пример. Для хлороводорода HCl:

| | |
|--------------------------------------|-------------------------|
| Относительная атомная масса H | 1, 008 |
| Относительная атомная масса Cl | <u>35, 453</u> |
| Относительная молекулярная масса HCl | 36, 461 \approx 36,46 |

Если молекула соединения содержит несколько атомов данного элемента, то соответствующее значение относительной атомной массы необходимо (до сложения) умножить на число атомов.

Пример. Для воды H₂O:

| | |
|---|--------------------------|
| Относительная атомная масса H \cdot 2 | 1, 008 \cdot 2 |
| Относительная атомная масса O | <u>15, 999</u> |
| Относительная молекулярная масса H ₂ O | 18, 015 \approx 18, 02 |

Если химическое соединение состоит не из молекул, а из ионов, то оно также характеризуется значением относительной молекулярной массы, рассчитанной по его химической формуле.

Пример. Для хлорида бария BaCl₂:

| | |
|--|-------------------------------------|
| Относительная атомная масса Ba | 137, 33 |
| Относительная атомная масса Cl \cdot 2 | <u>35, 453 \cdot 2</u> |
| Относительная молекулярная масса BaCl ₂ | 208, 236 \approx 208, 24 |

Для простых веществ, имеющих молекулярное строение (что отражено в их формулах), в химических расчетах следует применять только значения M_r (а не A_r).

Пример. Для простых веществ, образуемых элементом кислород, значение M_r составляет:

$$\begin{array}{ll} \text{для O}_2: & 2 \cdot 15,999 \approx 32,00 \\ \text{для O}_3: & 3 \cdot 15,999 \approx 48,00 \end{array}$$

Закон постоянства состава. Закон кратных отношений. Относительные атомные и молекулярные массы являются мерой масс атомов и молекул, поэтому они позволяют сделать вывод о соотношении масс атомов различных элементов в молекуле сложного вещества.

Пример. Относительная атомная масса водорода и кислорода соответственно равна 1,008 и 16,00, откуда следует, что соотношение масс атомов водорода и кислорода составляет 1 : 16. В молекуле воды H_2O содержится два атома водорода и один атом кислорода, следовательно, массовое отношение водорода и кислорода в воде равно 2:16 или 1:8.

Соотношения атомных масс элементов в соединениях устанавливает *закон постоянства состава* (Ж.Л. Пруст).

Каждое химически чистое вещество независимо от места нахождения и способа получения имеет один и тот же постоянный состав.

В каждом сложном веществе (независимо от способа его получения) сохраняются неизменными соотношения чисел атомов и масс атомов, входящих в его состав элементов.

При этом отношение чисел атомов различных элементов выражается небольшими целыми числами. Так, для воды H_2O они составляют 2:1, для диоксида углерода CO_2 – 1:2, для оксида азота (III) N_2O_3 – 2:3. Эти числа и определяют состав указанных сложных веществ.

Отсюда следует, что если два или несколько простых веществ соединяются с образованием некоторого сложного вещества, то и массовое отношение реагирующих веществ постоянно для данного продукта. Так, при взаимодействии водорода и кислорода могут быть получены вода H_2O и пероксид водорода H_2O_2 . Очевидно, что не только в самих продуктах массовое отношение водорода и кислорода равно соответственно 1:8 и 1:16, но массовое отношение реагентов будет таким же.

Закон кратных отношений, открытый Дальтоном, гласит: *если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массы атомов одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу атомов другого элемента, соотносятся между собой как небольшие целые числа.*

Пример. Сера образует два оксида – диоксид SO_2 и триоксид SO_3 . Относительная атомная масса серы и кислорода равна 32 и 16 соответст-

венно (округленно). Массовое отношение серы и кислорода в SO_2 равно $32: (2 \cdot 16) = 32:32$, в SO_3 $32: (3 \cdot 16) = 32:48$: Отсюда следует, что на каждые 32 массовые части серы в этих соединениях приходится 32 и 48 массовых частей кислорода соответственно, т.е. отношение массовых частей кислорода ($32:48 = 2:3$) действительно является отношением небольших целых чисел. Введение точных значений относительных атомных масс серы (32,066) и кислорода (15,999) не изменит этого отношения; оно останется равным 2:3.

Количество вещества. Химические реакции протекают между веществами, а поскольку вещества построены из атомов, молекул или ионов, то химические реакции – это взаимодействие отдельных атомов, молекул или ионов веществ. На практике (в химической промышленности, химической лаборатории) реакции проводят с макроколичествами веществ, каждое из которых включает очень большое число простейших химических частиц (атомов, молекул, ионов).

Для того чтобы легче различать микро- и макрообласти химии, введено понятие о *количестве вещества* (обозначение n или ν) – физико-химической величине, характеризующей макропорцию этого вещества подобно тому, как число частиц (или вообще некоторых объектов) характеризует микропорцию вещества (2 атома кислорода, 7 молекул аммиака).

Единицей количества вещества в СИ является моль (обозначение моль).

Количество вещества, содержащееся в порции простого или сложного вещества, определяется сравнением с некоторым определенным единичным количеством вещества. При этом основой для сравнения служит, как и для определения относительных атомных масс наиболее распространенный изотоп углерода – ^{12}C .

Один моль – это количество вещества, содержащее столько же формульных единиц этого вещества, сколько имеется атомов в 12 г (точно) изотопа углерод -12.

Формульная единица вещества (иначе структурный элемент, элементарный объект) – это химическая частица (атом, молекула, катион, анион), а также любая совокупность химических частиц, передаваемая ее химической формулой, например Na , H_2O , NH_4^+ , CO_3^{2-} , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Поэтому заданное количество вещества имеет смысл, если точно названо само вещество, т. е. указано, из каких формульных единиц оно состоит. Так, запись «1 моль хлора» является неполной, так как она может относиться к 1 моль Cl_2 и к 1 моль Cl , а молекулярный хлор Cl_2 и атомарный хлор Cl – это разные вещества.

В названии физической величины – количество вещества – слово «вещество» употреблено в более широком смысле, скорее означающем «материя», чем химическое вещество. Поэтому в число формульных единиц включаются также электроны (а в физике и другие физические частицы), которые сами химического вещества не образуют. Количество электронного газа (чаще говорят просто электронов) также может быть равно 1 моль, поскольку электроны (и подобные частицы) являются исчисляемыми наравне с атомами, молекулами и ионами (см. далее).

Число формульных единиц, содержащихся в одном моль любого вещества, называется *числом Авогадро*, оно равно $6,022045 \cdot 10^{23}$. Физико-химическая константа, отвечающая этому числу, называется *постоянной Авогадро* (обозначение N_A)

$$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Не следует путать число Авогадро с числом Лошмидта. Число Авогадро универсально, оно указывает на число формульных единиц вещества в его количестве, равном 1 моль, независимо от агрегатного состояния вещества. Число Лошмидта (в 1 см^3 газа при н. у. содержится приблизительно $2,69 \cdot 10^{19}$ частиц газа) имеет ограниченный смысл, оно относится только к *газам при нормальных физических условиях*, для которых можно использовать постоянную Лошмидта (физическая константа, отвечающая числу Лошмидта, обозначение N_L)

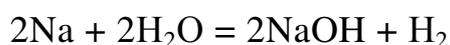
$$N_L = 2,686754 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \approx 2,69 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}.$$

Постоянные Авогадро и Лошмидта определены с достаточно большой точностью при использовании различных методов и объектов. Однозначность результатов их определений является прямым доказательством существования атомов и молекул, подтверждает научную оправданность атомно-молекулярного учения. Дальнейшее совершенствование техники измерения приведет и к дальнейшему уточнению значений постоянных Авогадро и Лошмидта.

Для практических расчетов вполне достаточно использовать приближенные значения ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ для постоянной Авогадро и $2,69 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для постоянной Лошмидта).

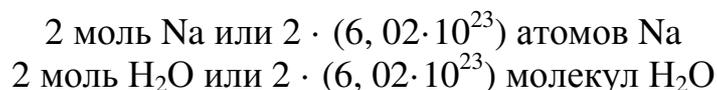
Запись формульных единиц в уравнениях реакций означает не только, что реагируют между собой отдельные частицы веществ, но и их макропорции (в каждой из которых содержится огромное число химических частиц).

Пример. Из уравнения химической реакции



следует, что два атома натрия реагируют с двумя молекулами воды и при этом образуются две формульные единицы гидроксида натрия (ве-

щество состоит из ионов Na^+ и OH^-) и одна молекула водорода (это как бы микроуровень описания химической реакции). Приведенное уравнение также показывает, что между собой реагируют



и при этом образуются 2 моль Na^+ и 2 моль OH^- или соответствующее число ионов Na^+ и OH^- , а также 1 моль H_2 или $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2 .

Молярная масса. Химические вещества реагируют между собой в количествах, пропорциональных стехиометрическим коэффициентам в уравнениях реакций. При этом значения масс реагирующих веществ никак не определяется непосредственно уравнением реакции и непропорциональны стехиометрическим коэффициентам. Поэтому для количественного описания реакций целесообразнее использовать количества вещества, а не его массу, хотя порция вещества удобнее всего отмеривается по массе вещества и (или по его объему).

Чтобы соотнести между собой количество вещества и его массу, введено понятие о молярной массе, отвечающей единице количества вещества (обозначение M).

Молярная масса вещества есть отношение массы некоторой порции этого вещества к количеству вещества в этой порции

$$M = m / n.$$

Молярная масса – величина, характеризующая конкретное вещество.

Как видно, молярная масса вещества равна массе 1 моль, т. е. массе $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц данного вещества. *Молярная масса вещества – это масса одного моля.*

Единицей молярной массы в СИ является килограмм на моль (кг/моль), в химической практике чаще всего используется дольная единица – грамм на моль (г/моль).

Следует отметить, что молярная масса численно совпадает с массами атомов и молекул (в а. е. м.) и с относительными атомными и относительными молекулярными массами.

Примеры.

| | |
|------------------------|---|
| Атомарный кислород: | $A_r = 16,00$; $M_{\text{O}} = 16,00$ г/моль; |
| Молекулярный кислород: | $M_r = 32,00$; $M_{\text{O}_2} = 32,00$ г/моль; |
| Натрий: | $A_r = 22,99$; $M_{\text{Na}} = 22,99$ г/моль; |
| Серная кислота: | $M_r = 98,08$; $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98,08$ г/моль; |
| Хлорид натрия: | $M_r = 58,44$; $M_{\text{NaCl}} = 58,44$ г/моль. |

Закон эквивалентов. Если в некоторой реакции два вещества в соответствии с уравнением взаимодействуют в равных количествах и, следовательно, в массовом отношении, пропорциональном их молекулярным массам, то можно утверждать, что реагирующие количества и массы этих веществ эквивалентны (т.е. равноценны).

Пример. В реакции



соотношение реагирующих количеств железа и серы составляет 1 : 1, массовое соотношение равно 55,85 : 32,07. Отсюда следует, что если в реакцию вступает 0,5 моль Fe, или 27,92 г Fe, то с таким количеством и массой железа обязательно прореагирует эквивалентное количество и эквивалентная масса серы, т.е. 0,5 моль S и 16,03 г S. Очевидно, что в реакции образования двухэлементного соединения FeS из простых веществ стехиометрическая валентность атомов железа и серы одинакова.

Если в подобных реакциях атомы элементов проявляют различную валентность, то становится необходимым ввести *фактор эквивалентности* (обозначение f_{eq}), поскольку количества реагирующих веществ уже не будут равными, а массы этих веществ не являются просто пропорциональными их молярным массам.

Фактор эквивалентности f_{eq} вещества – это величина, обратная эквивалентному числу z этого вещества в конкретной реакции

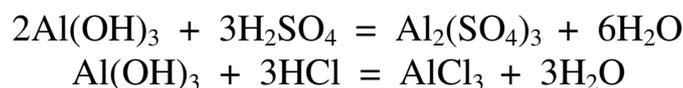
$$f_{eq} = 1 / z.$$

Фактор эквивалентности следует относить не просто к реагирующим веществам, но к каждой частице (атому, молекуле, иону) этих веществ.

Примеры.



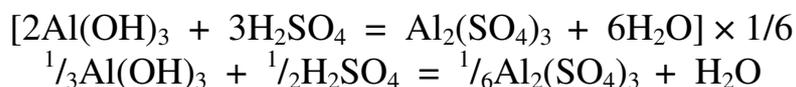
Это означает, что в реакциях



количество $\text{Al}(\text{OH})_3$, равное 1/3 моль, эквивалентно 1/2 моль H_2SO_4 или 1 моль HCl . Вещества, взятые именно в таких (или пропорциональных) количествах, прореагируют полностью.

Немецкие химики Венцель и Рихтер установили (1793 г.), что *вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах*. Это современная формулировка закона эквивалентов.

Установление значений факторов эквивалентности по известному уравнению реакции ясно из следующего примера:



Отсюда видно, что для Al^{3+} $f_{eq} = 1/3$, а для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $f_{eq} = 1/6$.

Таким образом, *эквивалент – это условная химическая единица в z раз меньшая, чем соответствующая формульная единица вещества, участвующего в конкретной реакции*.

В макромасштабе реакции являются результатом взаимодействия между различными количествами веществ, в большинстве случаев не равными друг другу, поэтому следует различать *формульное количество вещества n* и *эквивалентное количество вещества n_{eq}* , между которыми имеется следующее соотношение:

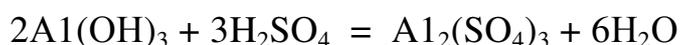
$$n_{eq} = n / f_{eq}.$$

Пример. Для перехода $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ($f_{eq} = 1/2$) формульное количество серной кислоты, равное 1 моль, отвечает эквивалентному количеству серной кислоты, равному 2 моль.

Эквивалентное количество вещества, равное 1 моль, содержит число эквивалентов данного вещества, равное числу Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$).

Эквивалентные количества всех веществ, участвующих в реакции, одинаковы (вторая формулировка закона эквивалентов).

Пример. Для реакции

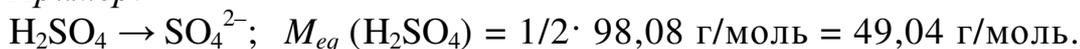


| | | | | |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Фактор эквивалентности | 1/3 | 1/2 | 1/6 | 1 |
| Формульное количество вещества | 2 моль | 3 моль | 1 моль | 6 моль |
| Эквивалентное количество вещества | 6 моль | 6 моль | 6 моль | 6 моль |

Помимо эквивалентного количества вещества применяется понятие об *эквивалентной массе* или *молярной массе эквивалента* вещества M_{eq} , связанной с молярной массой M этого вещества соотношением

$$M_{eq} = f_{eq} M.$$

Пример:



Если молярная масса – это абсолютная константа индивидуального вещества, то молярная масса эквивалента – константа вещества в конкретной реакции. Между величинами m , n_{eq} , M_{eq} действительно соотношение

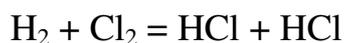
$$m = n_{eq} \cdot M_{eq}.$$

Химические газовые законы. Объем газа при постоянных физических условиях пропорционален массе газа. Отсюда следует, что в химических расчетах массу газов можно заменять их объемами.

Объемные соотношения в химических реакциях между газами определяет **закон объемных отношений**, который был установлен опытным путем французским ученым Гей-Люссаком (1808 г.): *в химических реакциях объемы газообразных веществ (реагентов и продуктов) относятся между собой как небольшие целые числа.*

Примеры.

1. Одна объемная часть молекулярного водорода и такая же объемная часть молекулярного хлора образуют две объемные части хлороводорода:



2. Две объемные части диоксида серы и одна объемная часть молекулярного кислорода образуют две объемные части триоксида серы:



Основным газовым законом является **закон Авогадро**, высказанный как гипотеза итальянским ученым А. Авогадро в 1811 г., которая позже подтвердилась многочисленными опытами.

В равных объемах различных газов при одинаковых физических условиях (температуре и давлении) содержится одно и то же число молекул.

Исходя из своей гипотезы, Авогадро разработал способ определения молярной массы M_B неизвестного газа B (или пара) из измеренной относительной плотности D этого газа по другому (известному) газу A :

$$M_B = D_A M_A \quad (p, T = \text{const}).$$

Наиболее часто используют относительную плотность газа по водороду D_{H_2} , тогда формула для расчета молярной массы газа M_B принимает вид:

$$M_B = 2,016 D_{\text{H}_2} \quad \text{или} \quad M_B \approx 2 D_{\text{H}_2} \text{ (г/моль)}$$

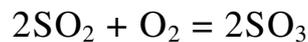
Относительную плотность газа по водороду D_{H_2} определяют экспериментально.

Из положений о том, что один моль любого вещества включает число частиц этого вещества, равное числу Авогадро, и что равные числа частиц различных газов (атомов – для одноатомных газов) при одинаковых физических условиях содержатся в равных объемах этих газов, вытекает следствие:

равные количества любых газообразных веществ при одинаковых физических условиях занимают равные объемы.

В частности, объем одного моля любого газа имеет (при $p, T = \text{const}$) одно и то же значение. Следовательно, уравнение реакции, протекающей с участием газов, задает не только соотношение их количеств и масс, но и объемов.

Пример. Из уравнения газовой реакции



следует, что 2 моль SO_2 или две объемные части SO_2 (отвечающие заданному количеству вещества) реагируют с 1 моль O_2 или одной объемной частью O_2 , образуя 2 моль или две объемные части SO_3 .

Объем газа (при $p, T = \text{const}$), содержащий 1 моль вещества или число частиц этого вещества, равное числу Авогадро, называется *молярным объемом* (обозначение V_m). Молярный объем газа определяется, по указанному выше следствию из закона Авогадро, как отношение объема V порции данного газа к количеству вещества n в этой порции

$$V_m = V/n.$$

Единица измерения молярного объема газа в СИ – кубический метр на моль ($\text{м}^3/\text{моль}$), но чаще используются дольные единицы – литр (кубический дециметр) на моль (л/моль, $\text{дм}^3/\text{моль}$) и миллилитр (кубический сантиметр) на моль (мл/моль, $\text{см}^3/\text{моль}$).

В соответствии с определением молярного объема для любого газа отношение его объема V к количеству вещества n будет одинаковым при условии, что этот газ по свойствам близок к идеальному газу.

При нормальных условиях (н.у.) – это 101,3 кПа, 0 °С – молярный объем идеального газа равен

$$V_m = 2,241383 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль} \approx 22,4 \text{ л/моль}.$$

В химических расчетах используется округленное значение молярного объема 22,4 л/моль, поскольку точное значение относится к идеальному газу, а большинство реальных газов по свойствам от-

личаются от него. Так, реальные газы с очень низкой температурой равновесной конденсации (H_2 , O_2 , N_2) при нормальных условиях имеют молярный объем, почти равный 22,4 л/моль, а газы, конденсирующиеся при высоких температурах, имеют несколько меньшие значения молярного объема при нормальных условиях (для CO_2 – 22,26 л/моль, для NH_3 – 22,08 л/моль).

Зная объем некоторого газа V , можно определить количество вещества n в этом объеме, и, наоборот, по количеству вещества n в данной порции газа можно найти объем этой порции V :

$$n = V / V_m; \quad V = V_m n.$$

Примеры.

1. В 1 м³ некоторого газа (при н. у.) количество вещества равно

$$n = 1000 \text{ (л)} / 22,4 \text{ (л/моль)} = 44,6 \text{ моль.}$$

2. Порция некоторого газа (при н. у.), количество вещества в которой равно 5,2 моль, занимает объем

$$V = 22,4 \text{ (л/моль)} \cdot 5,2 \text{ (моль)} = 116,5 \text{ л.}$$

Используя значения молярного объема V_m и молярную массу газа M , можно определить плотность этого газа ρ

$$\rho = M / V_m.$$

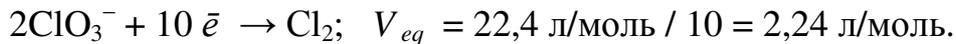
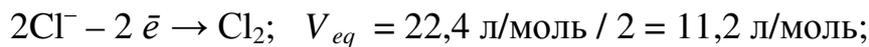
Пример. Плотность монооксида и диоксида углерода при нормальных условиях составляет

$$\rho (\text{CO}) = 28,01 \text{ г/моль} / 22,4 \text{ л/моль} = 1,25 \text{ г/л};$$

$$\rho (\text{CO}_2) = 44,01 \text{ г/моль} / 22,4 \text{ л/моль} = 1,96 \text{ г/л.}$$

В расчетах, основанных на законе эквивалентов, для газообразных веществ (реагентов, продуктов) вместо эквивалентной массы удобнее применять *молярный объем эквивалента* (V_{eq}), который представляет собой отношение объема V порции данного газа к эквивалентному количеству вещества n_{eq} в этой порции. Единица эквивалентного объема совпадает с единицей молярного объема. Значение эквивалентного объема газа является константой данного газа только в конкретной реакции, так как зависит от фактора эквивалентности f_{eq} .

Пример. Значения эквивалентного объема Cl_2 , соответствующего молярному объему того же газа при нормальных условиях, в двух различных реакциях равны



Уравнение состояния идеального газа. Значение молярного объема газа, равное 22,4 л/моль, относится к нормальным физическим условиям, под которыми понимаются давление, равное $1,01325 \cdot 10^5$ Па, или 1 атм, и термодинамическая температура, равная 273,15 К (или температура по Цельсию, равная 0 °С).

Между значениями термодинамической температуры T , выраженной в Кельвинах (обозначение К), и температуры Цельсия, выраженной в градусах Цельсия (обозначение °С) существует простая зависимость

$$T(\text{К}) = t(^{\circ}\text{С}) + 273,15.$$

В практических расчетах разность $(T - t)$ можно считать равной 273 (округленно). Сравнение температурных шкал показано на рис. 1.1.

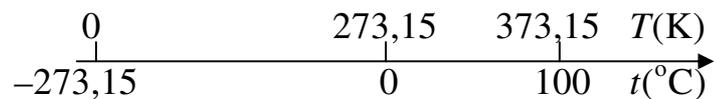


Рис. 1.1. Термодинамическая $T(\text{К})$ и практическая $t(^{\circ}\text{С})$ шкалы температур

В химических реакциях указанные выше «нормальные» условия практически не реализуются. Поэтому, прежде чем проводить какие-либо расчеты или сопоставления, измеренные при некоторых других условиях, объемы газов необходимо пересчитывать применительно к нормальным условиям.

Для приведения объема газа к нормальным условиям можно пользоваться *уравнением объединенного газового закона*, выведенным французским физиком Клапейроном и носящим его имя:

$$\frac{pV}{T} = \text{const} \quad \text{или} \quad \frac{pV}{T} = \frac{p_o V_o}{T_o} = \text{const},$$

где p , V и T – параметры некоторого состояния идеального газа;
 p_o , V_o и T_o – параметры, отвечающие нормальным условиям.

Из последнего уравнения можно рассчитать значение V_o (объем газа при н. у.), если измерен объем V газа при некоторых других условиях:

$$V_o = pV T_o / p_o T.$$

Также легко пересчитать значение V_o на условия эксперимента:

$$V = p_o V_o T / p T_o.$$

Пример. При 20 °С и 100 кПа объем некоторого газа равен 100 см³, следовательно, при нормальных условиях он составит

$$V_o = 100 \text{ кПа} \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot 273 \text{ К} / (20+273) \text{ К} \cdot 101,325 \text{ кПа} = 91,96 \text{ см}^3 \approx 92 \text{ мл}.$$

Соотношение pV/T является постоянной величиной при любых заданных значениях p и T для любого измеренного объема идеального газа, следовательно, оно постоянно и для молярного объема идеального газа при нормальных условиях:

$$R = p_o V_M / T_o = 101,325 \text{ кПа} \cdot 22,4 \text{ л/моль} / 273 \text{ К} = 8,314 \text{ кПа} \cdot \text{л} / (\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Поскольку произведение объема на давление есть энергия $W=pV$, то и произведение единиц объема (м³) и давления (Па) есть единица энергии – джоуль в СИ (обозначение Дж). Следовательно, значение постоянной R в системе СИ составляет 8,314 Дж/(моль·К).

Таким образом, для 1 моль идеального газа и, следовательно, для 1 моль всех реальных газов, по свойствам приближающихся к идеальной модели, при нормальных условиях значение R одно и то же. Физико-химическая константа R называется *универсальной газовой постоянной*.

Соотношение между параметрами идеального газа (давлением p , объемом V , количеством вещества n и термодинамической температурой T) описывается **уравнением Клапейрона – Менделеева**

$$pV = nRT.$$

Подставляя в это уравнение выражение для числа молей, находим более общее уравнение Клапейрона – Менделеева

$$pV = \frac{m}{M} RT.$$

Это уравнение устанавливает связь между давлением, объемом и температурой любой порции газа со свойствами идеальной модели, поэтому называется *уравнением состояния идеального газа*.

Уравнение состояния идеального газа позволяет проводить расчеты параметров реальных газов при физических условиях, приближающихся к нормальным условиям.

Пример. Требуется рассчитать объем 10 кг O_2 при давлении 15 МПа и температуре 20 °С. В соответствии с уравнением Клапейрона – Менделеева объем кислорода составит

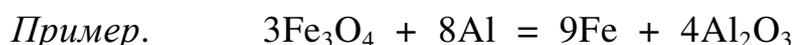
$$V = \frac{mRT}{Mp} = \frac{10000 \cdot 8,314 \cdot 293}{32 \cdot 15000} = 51 \text{ л.}$$

Стехиометрические расчеты по уравнениям реакций. На основе закона сохранения массы и закона постоянства состава для необратимой (полностью протекающей) реакции можно рассчитать по известному значению массы одного из веществ (реагента или продукта) значения массы всех остальных веществ, участвующих в реакции. Уравнение реакции должно быть точно известно. Такие расчеты являются предметом раздела химии, называемого *стехиометрией*.

Стехиометрические расчеты по уравнениям реакций основаны на соотношении $m_A / m_B = n_A M_A / n_B M_B$, где А – формула вещества в реакции, значение массы m_A которого известно; В – формула любого другого вещества (реагента, продукта) в реакции, значение массы m_B которого необходимо найти; n_A и n_B – количества веществ, численно равные стехиометрическим коэффициентам при формулах соответствующих веществ в уравнении реакции.

Решение типовой задачи по нахождению массы одного из реагентов (или продуктов) включает следующие последовательные этапы.

1. Составляют и проверяют уравнение химической реакции.



Вещество с брутто-формулой Fe_3O_4 отвечает составу $(Fe^{II}Fe^{III})_xO_y$, т. е. является двойным оксидом железа (III) – железа (II). Указанная реакция является примером алюмотермических процессов.

2. По условию задачи устанавливают, масса какого вещества задана и массу каких веществ требуется определить. В приведенном примере необходимо определить массу реагентов (Fe_3O_4 и Al), если известна масса одного из продуктов – железа (500 г).

3. Рассчитывают значения молярной массы веществ, участвующих в реакции.

$$M_{Al} = 26,98 \text{ г/моль}, \quad M_{Fe_3O_4} = 231,54 \text{ г/моль}, \quad M_{Fe} = 55,85 \text{ г/моль}$$

4. Устанавливают значения стехиометрических количеств тех же веществ.

$$n_{Al} = 8 \text{ моль}, \quad n_{Fe_3O_4} = 3 \text{ моль}, \quad n_{Fe} = 9 \text{ моль}$$

5. Записывают расчетные формулы, подставляют значения известных величин и находят значения искомым величин:

$$m_{Al} = \frac{m_{Fe} n_{Al} M_{Al}}{M_{Fe} n_{Fe}} = \frac{500 \cdot 8 \cdot 26,98}{55,85 \cdot 9} = 214,7 \text{ г.};$$

$$m_{Fe_3O_4} = \frac{m_{Fe} n_{Fe_3O_4} M_{Fe_3O_4}}{M_{Fe} n_{Fe}} = \frac{500 \cdot 3 \cdot 231,54}{55,85 \cdot 9} = 691,0 \text{ г.}$$

6. Формулируют ответ задачи. В данном примере для получения 500 г железа в соответствии со стехиометрией данной реакции необходимо взять 214,7 г Al и 691,0 г Fe₃O₄.

Если участниками реакции являются газы, то для упрощения стехиометрических расчетов (при заданном или искомом значении объема газа) используют значение молярного объема газа V вместо его молярной массы.

Пример. При взаимодействии 1 кг известняка, содержащего 95% карбоната кальция, с 25%-ной хлороводородной кислотой, образуется диоксид углерода. Требуется рассчитать объем полученного газа (н. у.) и объем использованной кислоты, если ее плотность при 20 °С равна 1124 г/л.

Записывают уравнение реакции и значения исходных величин:



| | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| $n(CaCO_3) = 1 \text{ моль}$ | $n(HCl) = 2 \text{ моль}$ | $n(CO_2) = 1 \text{ моль}$ |
| $M(CaCO_3) = 100,09 \text{ г/моль}$ | $M(HCl) = 36,46 \text{ г/моль}$ | $V_M = 22,4 \text{ л/моль}$ |
| $\omega(CaCO_3) = 0,95$ | $\omega(HCl) = 0,25$ | |
| $m_{\text{извест}} = 1000 \text{ г}$ | $\rho(HCl) = 1124 \text{ г/л}$ | |

Рассчитывают объем диоксида углерода и объем кислоты:

$$V(\text{CO}_2) = \frac{m_{\text{извест}} \omega(\text{CaCO}_3) n(\text{CO}_2) V_m}{M(\text{CaCO}_3) n(\text{CaCO}_3)} = \frac{1000 \cdot 0,95 \cdot 1 \cdot 22,4}{100,09 \cdot 1} = 212,6 \text{ л};$$

$$V(\text{HCl}) = \frac{m(\text{CaCO}_3) n(\text{HCl}) M(\text{HCl})}{M(\text{CaCO}_3) n(\text{CaCO}_3) \omega(\text{HCl}) \rho(\text{HCl})} = \frac{1000 \cdot 0,95 \cdot 2 \cdot 36,46}{100,09 \cdot 1 \cdot 0,25 \cdot 1124} = 2,46 \text{ л}$$

Таким образом, в соответствии со стехиометрией реакции получено (при н. у.) 212,6 л CO_2 и затрачено 2,46 л 25%-ной хлороводородной кислоты.

В последней задаче можно рассчитать также объем выделившегося CO_2 при других, например комнатных, условиях. Для пересчета объема при нормальных условиях на значение объема при заданных условиях используют уравнение объединенного газового закона.

Для выполнения заданий по теме можно воспользоваться компьютерной формой таблицы Д.И. Менделеева на сайте (<http://www.chemistry.narod.ru/>)

§ 1.2. Решение типовых задач

Задача 1.1. Определить относительную плотность O_2 по водороду.

Решение. Определяем относительную плотность по формуле

$$D_{\text{H}_2} = \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{H}_2}} = \frac{32}{2} = 16.$$

Ответ: Относительная плотность кислорода по водороду равна 16.

Задача 1.2. Сколько молекул содержится в 5 моль азота?

Решение.

$$v = \frac{N}{N_A}.$$

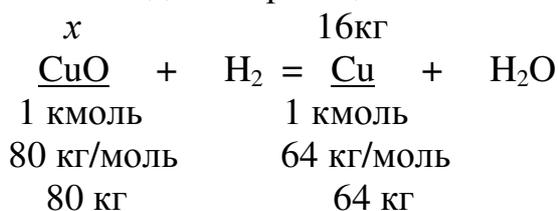
Отсюда определяем число молекул азота

$$N = N_A \cdot v = N = 5 \text{ моль} \cdot 6 \cdot 10^{23} \frac{\text{молекул}}{\text{моль}} = 30 \cdot 10^{23} \text{ молекул}.$$

Ответ: в 5 моль азота содержится $30 \cdot 10^{23}$ молекул азота.

Задача 1.3. Сколько надо взять CuO , чтобы получить 16 кг меди по реакции восстановления водородом?

Р е ш е н и е. Расчет ведем по реакции

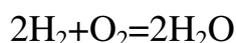


$$x : 80 \text{ кг} = 16 \text{ кг} : 64 \text{ кг} ; \quad m(\text{CuO}) : x = 80 \text{ кг} \cdot 16 \text{ кг} / 64 \text{ кг} = 20 \text{ кг}$$

Ответ: Для получения 16 кг меди надо взять 20 кг оксида меди (II).

Задача 1.4. Сколько кислорода O_2 необходимо для полного сгорания 16 л H_2 ?

Р е ш е н и е. Расчет ведем по реакции



Определяем объем кислорода на основании закона объемных отношений

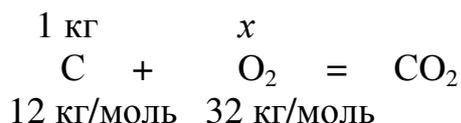
$$V(\text{H}_2) : V(\text{O}_2) = 2 : 1 = 16 : x.$$

Откуда $x = 1 \cdot 16 / 2 = 8$ л.

Ответ: на полное сгорание 16 литров водорода пойдет 8 л кислорода.

Задача 1.5. Сколько кислорода необходимо для полного сгорания 1 кг угля?

Р е ш е н и е. Расчет ведем по реакции:



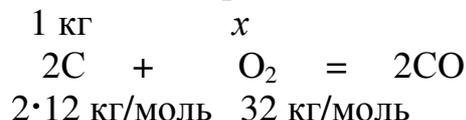
Определяем массу кислорода: $x = 1 \cdot 32 / 12 = 2,66$ кг.

Так как молярный объем газа при н.у. равен 22,4 л, а молярная масса кислорода равна 32 г/моль, то 2,66 кг кислорода будут занимать объем $2660 \cdot 22,4 / 32 = 1862$ л.

Ответ: на полное сгорание 1 кг угля пойдет 1862 л кислорода.

Задача 1.6. Сколько кислорода потребуется при неполном сгорании 1 кг угля (с образованием угарного газа)?

Р е ш е н и е. Расчет ведем по реакции:



Определяем массу кислорода: $x = 1 \cdot 32 / 2 \cdot 12 = 1,33$ кг.

Так как молярный объем газа V_m при н.у. равен 22,4 л/моль, а 1 моль кислорода это 32 г, то 1,33 кг кислорода будут занимать объем $1330 \cdot 22,4 / 32 = 931$ л.

Ответ: на неполное сгорание 1 кг угля с образованием оксида углерода (II) пойдет 931 л кислорода.

Задача 1.7. Какой объем занимают 8 г кислорода?

Решение. Дано: $m(O_2) = 8$ г. Известно, что молярный объем любого газа V_m при н.у. равен 22,4 л/моль, а молярная масса кислорода равна $M = 32$ г/моль.

Определяем объем кислорода из соотношения

$$\frac{V}{V_m} = \frac{m}{M};$$

откуда

$$V(O_2) = \frac{22,4 \text{ л / моль} \cdot 8 \text{ г}}{32 \text{ г / моль}} = 5,6 \text{ л}.$$

Ответ: объем 8 г кислорода равен 5,6 л.

Задача 1.8. Рассчитать элементный состав мела $CaCO_3$.

Решение. Определяем массовые доли кальция, углерода и кислорода в данном веществе:

$$\omega(Ca) = \frac{M(Ca)}{M(CaCO_3)} = \frac{40}{100} = 0,4 \text{ или } 40 \%;$$

$$\omega(C) = \frac{M(C)}{M(CaCO_3)} = \frac{12}{100} = 0,12 \text{ или } 12 \%;$$

$$\omega(O) = \frac{3M(O)}{M(CaCO_3)} = \frac{3 \cdot 16}{100} = 0,48 \text{ или } 48 \%.$$

Ответ: $\omega(Ca) = 40\%$, $\omega(C) = 12\%$, $\omega(O) = 48\%$; $40\% + 12\% + 48\% = 100\%$.

Задача 1.9. Рассчитать, сколько железа содержится в руде, основная химическая формула которой соответствует оксиду трехвалентного железа Fe_2O_3 .

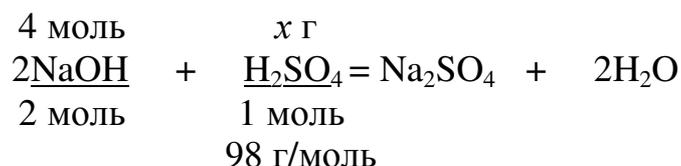
Решение. Определяем массовую долю Fe в оксиде.

$$\omega(Fe) = \frac{2M(Fe)}{M(Fe_2O_3)} = \frac{2 \cdot 56}{160} = 0,7 \text{ или } 70\%.$$

Ответ: массовая доля Fe в оксиде железа (III) – 70%.

Задача 1.10. Сколько серной кислоты надо истратить для обезвреживания (полной нейтрализации) 4 моль гидроксида натрия (при образовании средней соли)?

Решение. Расчет ведем по реакции



Определяем массу серной кислоты $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ из пропорции

$$4 \text{ моль} : 2 \text{ моль} = x : 98 \text{ г};$$

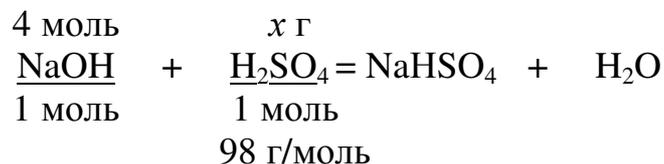
откуда

$$x = 4 \text{ моль} \cdot 98 \text{ г} / 2 \text{ моль} = 196 \text{ г}.$$

Ответ: на нейтрализацию 4 моль гидроксида натрия пойдет 196 г серной кислоты.

Задача 1.11. Сколько серной кислоты надо истратить для нейтрализации 4 моль гидроксида натрия в случае образования кислой соли?

Решение. При образовании кислой соли – гидросульфата натрия расчет проводится по реакции



Определяем массу серной кислоты $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ из пропорции

$$4 \text{ моль} : 1 \text{ моль} = x : 98 \text{ г};$$

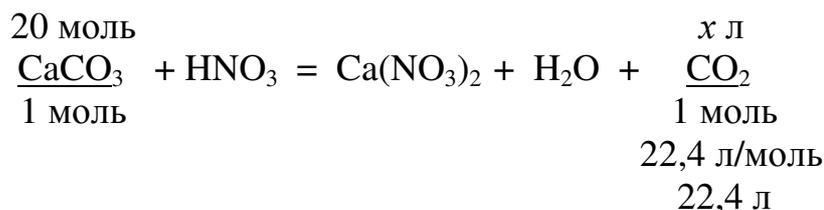
откуда

$$x = 4 \text{ моль} \cdot 98 \text{ г} / 1 \text{ моль} = 392 \text{ г.}$$

Ответ: на нейтрализацию 4 моль гидроксида натрия при образовании гидросульфата натрия пойдет 392 г серной кислоты.

Задача 1.12. Сколько углекислого газа может образоваться при получении кальциевой селитры путем обработки мела азотной кислотой? В реакцию взято 20 моль CaCO_3 .

Решение. Расчет ведем по реакции:



Определяем объем оксида углерода (IV) из пропорции

$$20 \text{ моль} : 1 \text{ моль} = x : 22,4 \text{ л,}$$

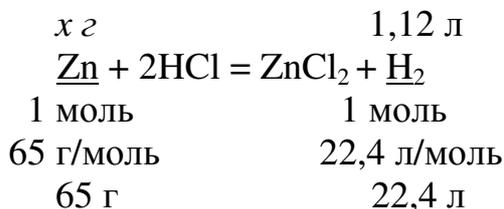
откуда

$$x = \frac{20 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л} / \text{моль}}{1 \text{ моль}} = 448 \text{ л}$$

Ответ: объем выделившегося газа равен 448 л.

Задача 1.13. 10 г серебрно-цинкового сплава обработали соляной кислотой и получили 1,12 г водорода. Каков состав сплава?

Решение. Серебро как благородный металл не реагирует с соляной кислотой, поэтому расчет проводится по реакции



Определяем массу цинка из пропорции

$$x : 65 \text{ г} = 1,12 \text{ л} : 22,4 \text{ л,}$$

откуда

$$x = \frac{65 \cdot 1,12}{22,4} = 3,25 \text{ г.}$$

Массовая доля цинка в смеси

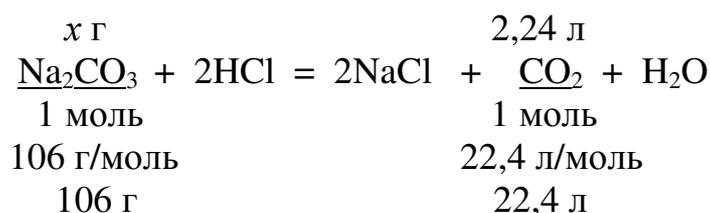
$$\omega(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{m(\text{смесь})} = \frac{3,25}{10} \cdot 100\% = 32,5 \%$$

Определяем массовую долю серебра в смеси: $100 \% - 32,5 \% = 67,5 \%$.

Ответ: сплав состоит из 32,5 % цинка и 67,5 % серебра.

Задача 1.14. Есть смесь соды с песком. Определить сколько в ней содержится соды, если при обработке 15 г этой смеси соляной кислотой образовалось при н.у. 2,24 л углекислого газа.

Решение. Песок (SiO_2) не будет реагировать с кислотой. Расчет ведем по реакции



Определяем массу карбоната натрия из пропорции

$$x : 106 \text{ г} = 2,24 \text{ л} : 22,4 \text{ л};$$

откуда

$$x = \frac{106 \cdot 2,24}{22,4} = 10,6 \text{ г.}$$

Определяем массовую долю карбоната натрия в смеси

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{смеси})} = \frac{10,6}{15} = 0,7067 \text{ или } 70,67 \%$$

Определяем массовую долю оксида кремния $100 \% - 70,67 \% = 29,33 \%$.

Ответ: смесь состоит из 70,67 % соды и 29,33 % песка.

Задача 1.15. Анализ показал, что в газе содержатся азот и кислород в соотношении $N:O = 7:16$. Какова химическая формула газа?

Решение. Соотношение атомных масс элементов, входящих в состав газа, равно $N:O = 14:32$. Отсюда видно, что полученное соотношение соответствует формуле оксида азота (IV).

Ответ: формула соединения – NO_2 .

Задача 1.16. Анализ болотного газа показал, что в нем содержатся углерод и водород в соотношении $C:H = 3:1$. Какова формула газа?

Решение. Соотношение атомных масс элементов, входящих в состав газа, равно $C:H = 3:1 = 12:4$.

Отсюда видно, что полученное соотношение соответствует формуле тетрагидрида углерода (метану).

Ответ: формула соединения CH_4 .

Задача 1.17. При взаимодействии 150 г натрия с избытком хлора образовалось 381 г хлорида натрия. Найти молярную массу эквивалента натрия, его эквивалент и число эквивалентов в образце в молях, если молярная масса эквивалента хлора равна 35,5 г/моль.

Решение. Из формулы вещества $NaCl$ следует, что в реакции участвует $381 - 150 = 231$ г хлора.

Поскольку вещества реагируют пропорционально эквивалентам, можно составить пропорцию

$$m(Na) : m(Cl) = M_{eq}(Na) : M_{eq}(Cl), \quad 150 : 231 = x : 35,5,$$

откуда искомая молярная масса эквивалента натрия $M_{eq}(Na)$ равна:

$$x = M_{eq}(Na) = 150 \cdot 35,5 / 231 = 23 \text{ г/моль.}$$

Эквивалент натрия $\mathcal{E}(Na) = M_{eq}(Na) : M(Na) = 23 / 23 = 1$.

Количество молей эквивалентов в образце равно: $m(Na) / M_{eq}(Na) = 150 / 23 = 6,5$ моль.

Задача 1.18. Определить эквивалент и эквивалентные массы (молярные массы эквивалентов) элементов в соединениях HBr , H_2O и NH_3 .

Решение. В указанных соединениях с 1 моль атомов водорода соединяется 1 моль атомов брома, $\frac{1}{2}$ моль атомов кислорода $\frac{1}{3}$ моль атомов азота. Следовательно, согласно определению, эквиваленты брома, кислорода и азота равны соответственно 1 атом, $\frac{1}{2}$ атома и $\frac{1}{3}$ атома. Исходя из молярных масс атомов этих элементов, эквивалентная масса брома равна 79,9 г/моль, кислорода – $16 \cdot \frac{1}{2} = 8$ г/моль, азота – $14 \cdot \frac{1}{3} = 4,67$ г/моль.

Для определения эквивалента (эквивалентной массы) элемента не обязательно исходить из его соединения с водородом. Эквивалент (эквива-

лентную массу) можно вычислить по составу соединения данного элемента с любым другим, эквивалент которого известен.

Задача 1.19. При соединении 5,6 г железа с серой образовалось 9,8 г сульфида железа. Найти эквивалентную массу (молярную массу эквивалента) железа $M_{\text{eq}}(\text{Fe})$ и его эквивалент, если известно, что эквивалентная масса серы равна 16 г/моль.

Решение. По условиям задачи в сульфиде железа на 5,6 г железа приходится $8,8 - 5,6 = 3,2$ г серы. Согласно закону эквивалентов, массы взаимодействующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам. Следовательно

$$\begin{array}{l} 5,6 \text{ г} \quad \text{железа эквивалентны} \quad 3,2 \text{ г} \quad \text{серы} \\ M_{\text{eq}}(\text{Fe}) \text{ г/моль} \quad \text{железа эквивалентны} \quad 16 \text{ г/моль} \quad \text{серы.} \end{array}$$

Откуда

$$M_{\text{eq}}(\text{Fe}) = 5,6 \cdot 16 / 3,2 = 28 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса железа, численно совпадающая с его относительной молекулярной массой, равна 56 г/моль. Поскольку эквивалентная масса железа (28 г/моль) в два раза меньше молярной массы его атомов, то в 1 моль железа содержится 2 эквивалента. Следовательно, эквивалент железа равен $\frac{1}{2}$ атома.

Задача 1.20. Найти молярную массу эквивалентов железа, его эквивалент и число эквивалентов, приходящихся на формульную единицу в Fe_2O_3 .

Решение. В этой задаче известна формула соединения. Из нее следует, что 1 моль данного оксида содержит 2 моль атомов железа, или $56 \text{ г/моль} \cdot 2 \text{ моль} = 112 \text{ г}$ железа и, соответственно, 3 моль атомов кислорода, или $16 \text{ г/моль} \cdot 3 \text{ моль} = 48 \text{ г}$ кислорода.

Поскольку по закону эквивалентов $m(\text{Fe}) : m(\text{O}) = M_{\text{eq}}(\text{Fe}) : M_{\text{eq}}(\text{O})$, а $M_{\text{eq}}(\text{O}) = M(\text{O}) / 2 = 16 / 2 = 8 \text{ г/моль}$, то подстановка в закон эквивалентов позволяет записать $M_{\text{eq}}(\text{Fe}) = 8 \cdot 112 / 48 = 18,7 \text{ г/моль}$.

Этот же результат можно получить делением молярной массы элемента на его валентность: $M_{\text{eq}}(\text{Fe}) = 56 / 3 = 18,7 \text{ г/моль}$.

$$\text{Эквивалент железа } \mathcal{E}_{\text{Fe}} = 18,7 / 56 = 0,33.$$

Количество эквивалентов, приходящихся на формульную единицу (то есть, на один атом железа) равно: $z(\text{Fe}) = 1/3 = 3 \text{ экв/атом Fe}$.

Задача 1.21. Написать реакции взаимодействия вещества А ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) с веществом В:

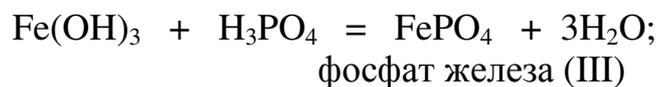
а) эквивалентным количеством вещества В (H_3PO_4);

б) недостатком вещества В;

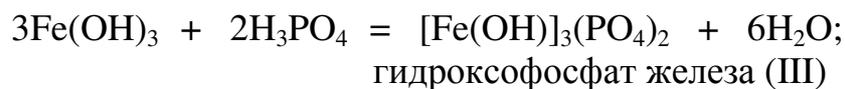
в) избытком вещества В.

Дать названия полученным солям и нарисовать графические формулы. Составить уравнения реакций перевода основных и кислых солей в средние соли.

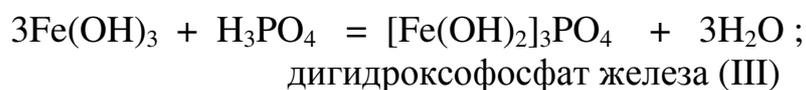
Р е ш е н и е. а) Эквивалентное количество кислоты:



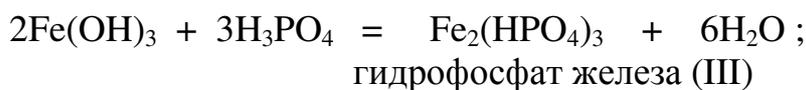
б) недостаток кислоты:



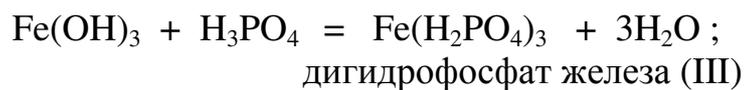
недостаток кислоты:



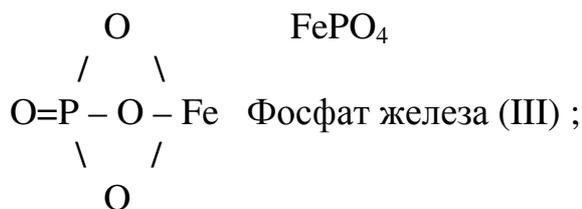
в) избыток кислоты:

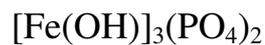
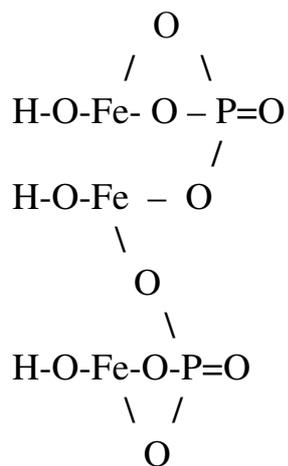


избыток кислоты:

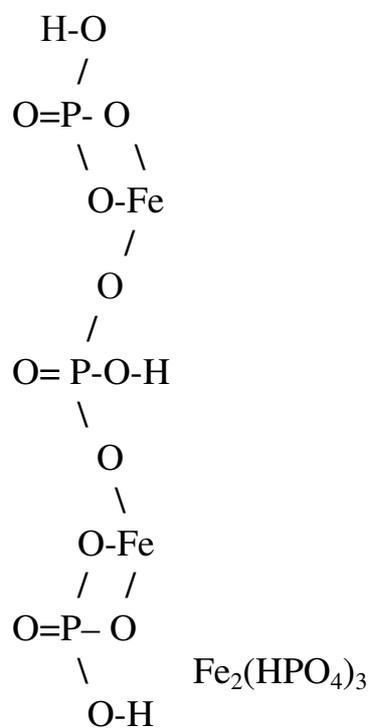


Графические формулы:

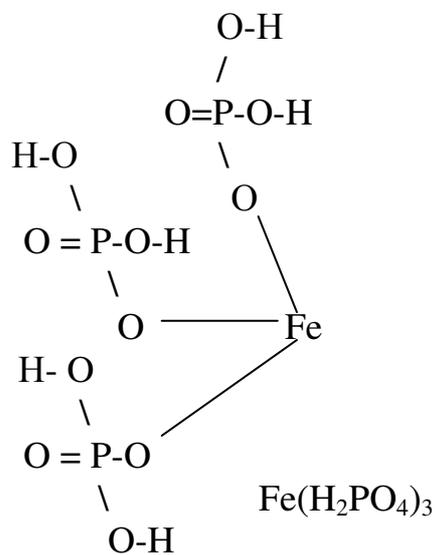




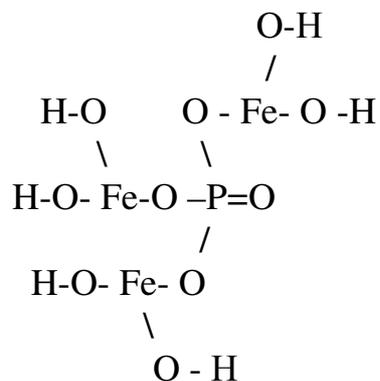
Основной фосфат железа (III)
или гидроксофосфат железа (III);



Гидрофосфат железа (III)



Дигидрофосфат железа (III)



Двуосновой фосфат железа (III)
или дигидроксофосфат железа (III);





Задача 1.22. При восстановлении 8,07 г оксида элемента требуется 4,48 л водорода, измеренного при н.у. (нормальные условия). Вычислите молярную массу эквивалента элемента и его оксида.

Решение. Составляем пропорцию согласно закнлу эквивалентов

$$\begin{array}{l} 8,07 \text{ г MeO} \quad \text{-----} \quad 4,48 \text{ л H}_2 \\ M_{\text{eq}}(\text{MeO}) \quad \text{-----} \quad 11,2 \text{ л H}_2, \end{array}$$

где 11,2 л – молярный объем эквивалента водорода.

Откуда находим

$$M_{\text{eq}}(\text{MeO}) = \frac{8,07 \cdot 11,2}{4,48} = 20,175 \text{ г/моль.}$$

$$M_{\text{eq}}(\text{Me}) = M_{\text{eq}}(\text{MeO}) - M_{\text{eq}}(\text{O}) = 20,175 - 8 = 12,175 \text{ (г/моль).}$$

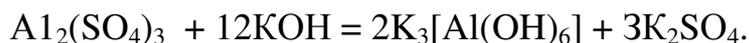
Задача 1.23. 2 г двухвалентного элемента вытесняют из кислоты 1,12 л водорода при 0 °С и 101,3 кПа. Вычислите молярную массу эквивалента элемента.

Решение. По закону эквивалентов

$$\begin{array}{l} 2 \text{ г Me} \quad \text{-----} \quad 1,12 \text{ л H}_2 \\ M_{\text{eq}}(\text{Me}) \quad \text{-----} \quad 11,2 \text{ л H}_2 \end{array}$$

Откуда $M_{\text{eq}}(\text{Me}) = (2 \cdot 11,2 / 1,12) = 20 \text{ г/моль.}$

Задача 1.24. Определить величины химических эквивалентов реагентов, участвующих в следующей химической реакции:

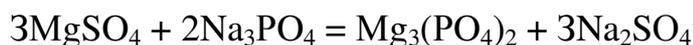


Решение. Число эквивалентов реагирующих веществ равно:

$$z(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 12; \quad z(\text{KOH}) = 1.$$

Соответственно, величины эквивалентов будут равны: для $Al_2(SO_4)_3$ – $1 : 12 = 1/12$; для KOH – $1 : 1 = 1$.

Задача 1.25. Вычислить величины химических эквивалентов и молярные массы эквивалентов реагентов, участвующих в следующей химической реакции:



Число эквивалентов реагентов для $MgSO_4$ равно двум, для Na_3PO_4 равно трем.

Соответственно, величины эквивалентов обратны числам эквивалентов: для $MgSO_4$ – $1 : 2 = 0,5$; для Na_3PO_4 – $1 : 3 = 0,33$.

Молярные массы эквивалентов реагентов равны:

$$M_{eq}(MgSO_4) = 120 / 2 = 60 \text{ г/моль}; M_{eq}(Na_3PO_4) = 164 / 3 = 54,7 \text{ г/моль}.$$

§ 1.3. Контрольные задачи

1.1. При восстановлении водородом 10,17 г оксида двухвалентного металла образовалось 2,25 г воды, молярная масса эквивалента которой равна 9 г/моль. Вычислить эквивалент металла и эквивалент оксида. Чему равна атомная масса металла?

1.2. Молярная масса эквивалентов трехвалентного металла равна 9 г/моль. Вычислить атомную массу металла, эквивалент оксида и процентное содержание кислорода в оксиде.

1.3. Из 1,35 г оксида металла получается 3,15 г его нитрата. Вычислить молярную массу эквивалента металла.

1.4. Из 1,3 г гидроксида металла получается 2,85 г сульфата этого же металла. Вычислить молярную массу эквивалента металла.

1.5. Оксид трехвалентного элемента содержит 31,6% кислорода. Вычислить эквивалент и атомную массу этого элемента.

1.6. Один оксид марганца содержит 22,6% кислорода, другой – 50,5%. Вычислить эквиваленты марганца в этих оксидах и составить их химические формулы.

1.7. При сгорании серы в кислороде образовалось 12,8 г SO_2 . Сколько эквивалентов кислорода требуется на эту реакцию? Чему равны эквиваленты серы и ее оксида?

1.8. Вычислить эквиваленты H_3PO_4 в реакциях образования а) гидрофосфата, б) дигидрофосфата и в) ортофосфата.

1.9. Чему равна молярная масса эквивалента воды при взаимодействии ее с а) натрием, б) оксидом натрия?

1.10. В 2,48 г оксида одновалентного металла содержится 1,84 г металла. Вычислить эквиваленты металла и его оксида.

1.11. При восстановлении 1,2 г оксида металла водородом образовалось 0,27 г воды. Вычислить эквивалент оксида и эквивалент металла.

1.12. Написать уравнение реакции $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с соляной кислотой, при которой образуются следующие соединения железа: а) дигидроксохлорид, б) гидроксохлорид, в) трихлорид. Вычислить эквивалент $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в каждой из этих реакций.

1.13. Избытком едкого кали КОН подействовали на растворы: а) дигидрофосфата калия, б) дигидроксонитрата висмута (+3). Написать уравнения реакций этих веществ с КОН и определить их эквиваленты.

1.14. Вещество содержит 39 % серы, молярная масса эквивалента которой 16 г/моль, и мышьяк. Вычислить молярную массу эквивалента и валентность мышьяка, составить химическую формулу этого вещества.

1.15. Избытком соляной кислоты подействовали на растворы: а) гидрокарбоната кальция, б) гидроксодихлорида алюминия. Написать уравнения реакций.

1.16. При окислении 16,74 г двухвалентного металла образовалось 21,54 г оксида. Вычислить эквиваленты металла и его оксида. Чему равна атомная масса металла?

1.17. При взаимодействии 3,24 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 4,03 л водорода, измеренного при нормальных условиях. Вычислить эквивалент и атомную массу металла.

1.18. В оксидах азота на два атома приходится: а) пять, б) четыре, в) один атом кислорода. Вычислить эквиваленты азота в оксидах и эквиваленты оксидов.

1.19. Одна и та же масса металла соединяется с 1,591 г галогена и с 70,2 см³ кислорода, измеренного при нормальных условиях. Вычислить молярную массу эквивалента галогена.

1.20. На нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты H_3PO_3 израсходовано 1,291 г КОН. Вычислить эквивалентную массу кислоты и ее основность.

1.21. Вычислить количество вещества хлорида алюминия, которое можно получить при взаимодействии алюминия с раствором, содержащим 0,6 моль хлороводорода.

1.22. Какую массу ортофосфорной кислоты можно получить при нагревании 0,2 моль оксида фосфора (V) с достаточным количеством воды?

1.23. Вычислить объем кислорода, затраченного на процесс горения 1 м³ смеси газов, содержащей 448 л метана, 224 л этана и 328 л азота.

1.24. Какая масса известняка, содержащего 10 % примесей, растворится в уксусной кислоте, если в результате реакции образовалось 0,3 моль ацетата кальция?

1.25. Каков состав (в % по массе) медно-алюминиевого сплава, если при обработке 1 г его избытком соляной кислоты выделилось 1,18 л H_2 ?

1.26. Сопоставить количество молекул, содержащееся в 1 г NH_3 и в 1 г N_2 . В каком случае и во сколько раз число молекул больше?

1.27. Выразить в граммах массу одной молекулы диоксида серы.

1.28. Одинаково ли число молекул в 0,001 кг H_2 и в 0,001 кг O_2 , в 1 моль O_2 и в 1 моль H_2 , в 1 л H_2 и 1 л O_2 при одинаковых условиях?

1.29. Сколько молекул содержится в 1,00 мл H_2 при н. у.?

1.30. Какой объем при нормальных условиях занимают $27 \cdot 10^{21}$ молекул газа?

1.31. Каково соотношение объемов, занимаемых 1 моль O_2 и 1 моль O_3 (условия одинаковые)?

1.32. Взятые равные массы кислорода, водорода и метана при одинаковых условиях. Найти отношение объемов взятых газов.

1.33. На вопрос, какой объем займет 1 моль воды при нормальных условиях, был получен ответ 22,4 л. Правильный ли это ответ?

1.34. Сколько молекул диоксида углерода находится в 1 л воздуха, если объемное содержание CO_2 составляет 0,03 % об. при н. у.?

1.35. Вычислить массу: а) 2 л H_2 при 15 °С и давлении 100,7 кПа; б) 1 м³ N_2 при 10 °С и давлении 102,9 кПа; в) 0,5 м³ Cl_2 при 20 °С и давлении 99,9 кПа.

1.36. Привести к нормальным условиям 608 мл газа, имеющего температуру 91 °С и давление 740 мм рт. ст.

1.37. Вычислить молярную массу газа, если относительная плотность его по воздуху равна 1,45 (молярная масса воздуха равна 29 г/моль).

1.38. Вычислить молярную массу ацетона, если масса 500 мл его паров при 87 °С и давлении 96 кПа равна 0,93 г.

1.39. Из скольких атомов состоят в парах молекулы ртути, если плотность паров ртути по воздуху равна 6,92?

1.40. Вычислить массу кислорода, содержащегося в баллоне емкостью 25 л при 20 °С и 120 атм.

1.41. При 17 °С и давлении 104 кПа масса 624 мл газа равна 1,56 г. Вычислить молярную массу газа.

1.42. Вычислить массу 1 м³ CO_2 при 27 °С и 101,325 кПа.

1.43. Какой объем займет 1 кг воздуха при 17 °С и давлении 1 атм?

1.44. Вычислить, при каком давлении 5 кг азота займут объем 50 л, если температура равна 500 °С?

1.45. Вычислить, какие газы тяжелее, а какие легче воздуха: NO_2 , CO , Cl_2 , CH_4 ? Во сколько раз?

Глава 2

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 2.1. Классификация химических веществ

Все известные индивидуальные вещества можно разделить на две группы: немногочисленную группу *простых* веществ (их, с учетом аллотропных модификаций, насчитывается около 400) и многочисленную группу *сложных* веществ. Простыми называются вещества, состоящие из атомов одного и того же элемента. Простые вещества делятся на *металлы* и *неметаллы*. Металлы, за исключением ртути, при комнатной температуре представляют собой твердые вещества, характеризующиеся особым металлическим блеском, хорошей тепло- и электропроводностью. Неметаллы при комнатной температуре могут быть газообразными (O_2 , Cl_2 , N_2), жидкими (Br_2), твердыми (S, P, C, I_2); они обладают плохой тепло- и электропроводностью.

Сложные вещества делят на *органические* и *неорганические*. К органическим веществам относят многочисленную группу углеродсодержащих соединений, за исключением некоторых простейших соединений углерода – CO, CO_2 , H_2CO_3 , карбонатов, HCN и некоторых других. Органические соединения ввиду их многочисленности и особенностей строения и свойств выделены в самостоятельный раздел органической химии. Все остальные сложные вещества называются неорганическими.

Неорганические соединения могут классифицироваться как по составу, так и по свойствам (функциональным признакам). По составу они, прежде всего, подразделяются на двухэлементные (*бинарные*) и *многоэлементные*.

К бинарным соединениям относятся, например, соединения элементов с кислородом (*оксиды*), галогенами (*галогениды* – фториды, хлориды, бромиды, иодиды), серой (*сульфиды*), азотом (*нитриды*), фосфором (*фосфиды*), углеродом (*карбиды*), соединения металлов с водородом (*гидриды*). Примеры бинарных соединений: Al_2O_3 – оксид алюминия, KBr – бромид калия, CaC_2 – карбид кальция, Mg_3N_2 – нитрид магния, LiH – гидрид лития. Если элемент может находиться в различной степени окисления, то после названия бинарного соединения в скобках римскими цифрами указывается его степень окисления, например: CO – оксид углерода (II), CO_2 – оксид углерода (IV), PCl_3 – хлорид фосфора (III), PCl_5 – хлорид фосфора (V).

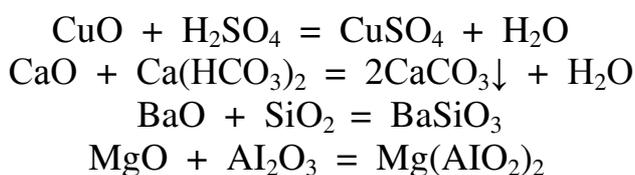
По функциональным признакам неорганические соединения обычно делят на четыре важнейших класса: *оксиды*, *основания (гидроксиды)*, *кислоты*, *соли*.

Оксиды. *Оксидами называют соединения, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород.*

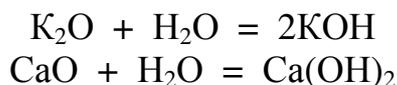
Оксиды подразделяют на *солеобразующие* и *несолеобразующие*. Несолеобразующие оксиды включают *безразличные* оксиды, *пероксиды* и *двойные* оксиды. Примерами безразличных оксидов являются CO , NO , SiO . Это оксиды неметаллов, им не соответствуют кислоты, и они не вступают в реакции солеобразования. К двойным или солеобразным относят оксиды, образованные атомами одного амфотерного элемента в разных степенях окисления, либо атомами двух разных элементов. Их формулы можно написать в виде солей, например, $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$; $(\text{MgAl}_2)\text{O}_4 - \text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$. *Пероксиды* (H_2O_2 , Na_2O_2 и др.) содержат атомы кислорода в степени окисления (-1). Солеобразующие оксиды принято делить на три группы: *основные*, *кислотные* и *амфотерные*.

К *основным* оксидам относятся оксиды типичных металлов, им соответствуют основания. Примеры основных оксидов: Na_2O – оксид натрия, K_2O – оксид калия, CaO – оксид кальция, MgO – оксид магния, CuO – оксид меди (II), CrO – оксид хрома (II), MnO – оксид марганца (II), FeO – оксид железа (II).

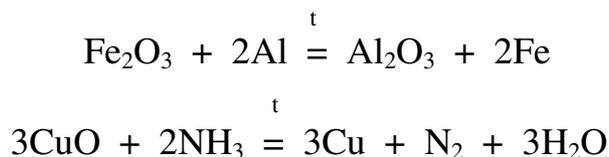
Основные оксиды взаимодействуют с кислотами и кислыми солями, с кислотными и амфотерными оксидами:



Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов непосредственно реагируют с водой:



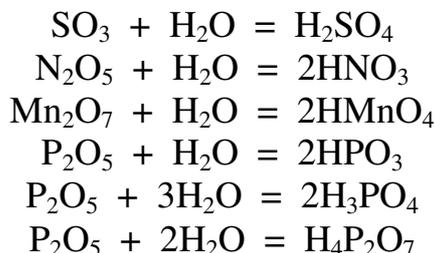
Основные оксиды могут также вступать в окислительно-восстановительные реакции:



Кислотные оксиды представляют собой оксиды неметаллов или некоторых металлов в высоких степенях окисления: SO_2 – оксид серы (IV), SO_3 – оксид серы (VI), CrO_3 – оксид хрома (VI), P_2O_5 – оксид фосфора (V),

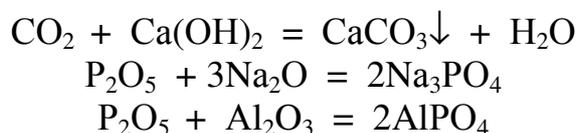
Mn_2O_7 – оксид марганца (VII). Кислотным оксидам соответствуют кислоты.

Большинство кислотных оксидов непосредственно взаимодействуют с водой с образованием кислот:

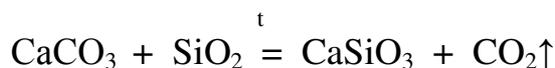


Наряду с современной номенклатурой для кислотных оксидов до сих пор широко используется старинная система названий их как *ангидридов кислот* – продуктов отщепления воды от соответствующих кислот. Как видно из приведенных реакций, SO_3 – ангидрид серной кислоты, N_2O_5 – ангидрид азотной кислоты, Mn_2O_7 – ангидрид марганцевой кислоты, P_2O_5 – является ангидридом трех кислот (метафосфорной, ортофосфорной и дифосфорной).

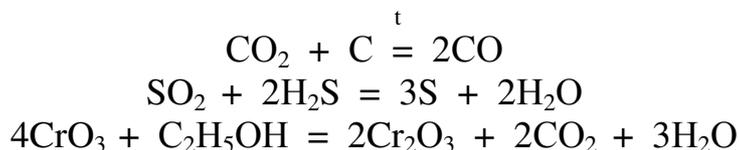
Кислотные оксиды взаимодействуют с растворимыми основаниями, основными и амфотерными оксидами:



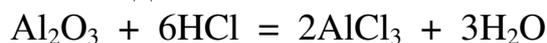
Менее летучие кислотные оксиды вытесняют более летучие из их солей при нагревании:

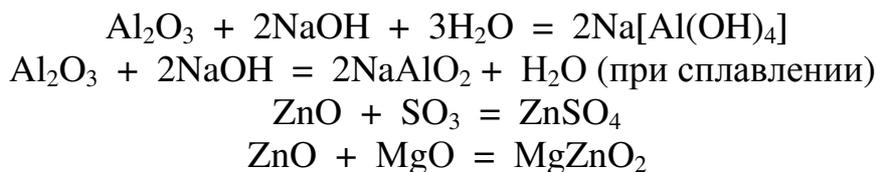


Как и другие типы оксидов, кислотные оксиды могут вступать в окислительно-восстановительные реакции, например:



Амфотерные оксиды обладают двойственной природой: они способны к реакциям, в которые вступают как основные, так и кислотные оксиды, т.е. реагируют с кислотами и с растворимыми основаниями, с кислотными и основными оксидами:



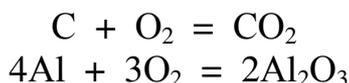


К числу амфотерных оксидов относятся оксид алюминия Al_2O_3 , оксид хрома (III) Cr_2O_3 , оксид бериллия BeO , оксид цинка ZnO , оксид свинца PbO и ряд других.

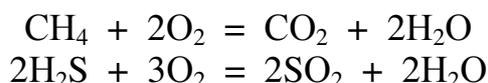
Оксиды при обычных условиях могут быть твердыми веществами (Na_2O , N_2O_5 , CuO , P_2O_5 , SiO_2), жидкостями (SO_3 , N_2O_4 , Cl_2O_7 , H_2O) или газообразными веществами (NO , NO_2 , CO_2 , SO_2).

Способы получения оксидов различны. Основными являются следующие способы.

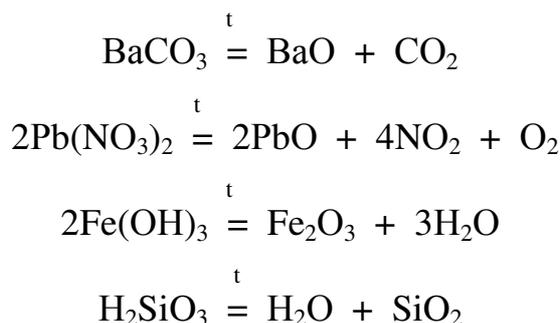
Непосредственное соединение простого вещества с кислородом (при различных условиях). Например:



Горение сложных веществ. Например:

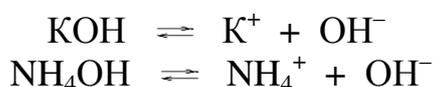


Разложение при нагревании кислородных соединений: солей, нерастворимых оснований, кислот. Например:



Основания. *Основаниями или гидроксидами металлов согласно теории электролитической диссоциации являются вещества, при диссоциации которых в водных растворах в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы OH^- .*

Например:

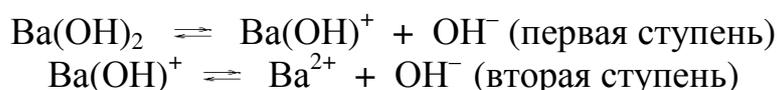


Названия оснований составляются из слова гидроксид и названия металла: NaOH – гидроксид натрия, Ba(OH)₂ – гидроксид бария, Cr(OH)₂ – гидроксид хрома (II), Cr(OH)₃ – гидроксид хрома (III), Al(OH)₃ – гидроксид алюминия.

Помимо этих названий, для некоторых наиболее важных оснований применяются *тривиальные* (не номенклатурные, исторически сложившиеся) названия: NaOH – *едкий натр*, KOH – *едкое кали*, Ca(OH)₂ – *гашеная известь*, Ba(OH)₂ – *едкий барит*.

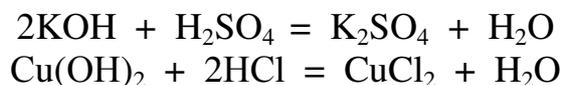
Основания делят на *растворимые в воде (щелочи)* и *нерастворимые*. Щелочи образованы щелочными и щелочноземельными металлами, их немного. Щелочами являются: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, FrOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, Ra(OH)₂. К щелочам также относят гидроксид аммония NH₄OH – слабое основание, образующееся при растворении в воде аммиака, и гидроксид таллия (I) TlOH. Большинство оснований в воде малорастворимо.

Число гидроксидных групп (гидроксогрупп), содержащихся в молекуле основания определяет его *кислотность*. Например, CsOH – однокислотное основание, Ca(OH)₂ – двухкислотное основание, Fe(OH)₃ – трехкислотное основание. Многокислотные основания диссоциируют ступенчато:



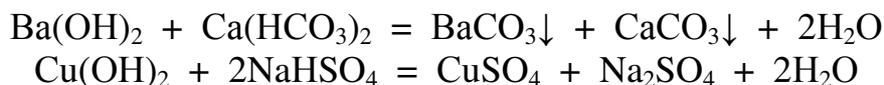
Растворы щелочей изменяют цвет кислотно-основных индикаторов. Лакмус в щелочной среде приобретает синюю окраску, фенолфталеин – малиновую, метилоранжевый – желтую.

Общим свойством растворимых и нерастворимых оснований является способность взаимодействовать с кислотами с образованием соли и воды:

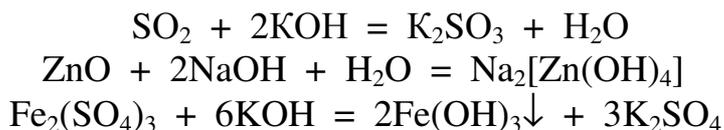


Реакция между кислотой и основанием, в результате которой образуется соль и вода, называется реакцией нейтрализации.

Основания могут вступать в реакции с кислыми солями:



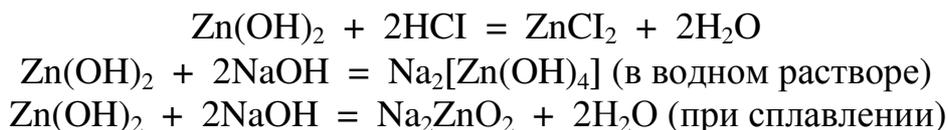
Щелочи, как было показано выше, взаимодействуют с кислотными и амфотерными оксидами, а также реагируют с растворами солей:



Нерастворимые в воде основания при нагревании разлагаются с образованием оксидов:

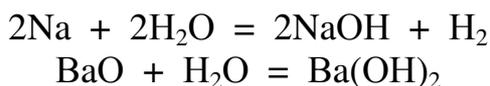


Амфотерные гидроксиды способны диссоциировать в водных растворах как по типу кислот (с образованием катионов водорода), так и по типу оснований (с образованием гидроксид-анионов). Амфотерные гидроксиды реагируют и с кислотами, и со щелочами с образованием солей. При взаимодействии с кислотами амфотерные гидроксиды проявляют свойства оснований, а при взаимодействии с основаниями – свойства кислот:

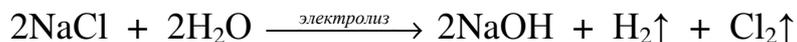


К амфотерным гидроксидам относятся: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и др.

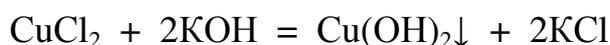
Растворимые в воде основания (щелочи) в лаборатории можно получить при взаимодействии металлов или их оксидов с водой:



Широко применяемые щелочи – гидроксид натрия NaOH и гидроксид калия KOH – в промышленности получают электролизом водных растворов хлорида натрия NaCl и хлорида калия KCl :

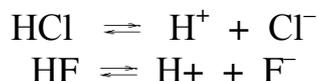


Нерастворимые в воде основания получают действием щелочей на водные растворы соответствующих солей:

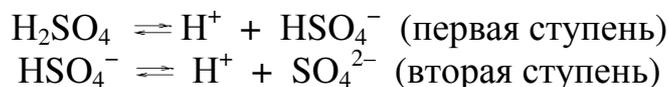


Кислоты. Согласно теории электролитической диссоциации кислотами называют сложные вещества, при диссоциации которых в водных растворах в качестве катионов образуются только ионы водорода H^+ .

Например:



По составу кислоты делятся на *кислородсодержащие* (H_2SO_4 , HNO_3) и *бескислородные* (HCl , H_2S , HCN); по числу атомов водорода, способных к отщеплению в водном растворе, – на *одноосновные* (HCl), *двухосновные* (H_2SO_4), *трехосновные* (H_3PO_4). *Многоосновные* кислоты диссоциируют ступенчато:

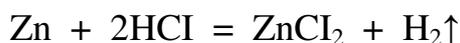


Названия кислот производят от элемента, образующего кислоту. В случае бескислородных кислот к названию элемента, образующего кислоту, добавляют суффикс “о” и слово “водородная”: HF – фтороводородная кислота, H_2S – сероводородная кислота и т. д. Названия кислородсодержащих кислот зависят от степени окисления кислотообразующего элемента. Максимальной степени окисления элемента соответствует суффикс “н(ая)” или “ов(ая)”. По мере понижения степени окисления суффиксы изменяются в следующей последовательности: “оват(ая)”, “ист(ая)”, “оватист(ая)”.

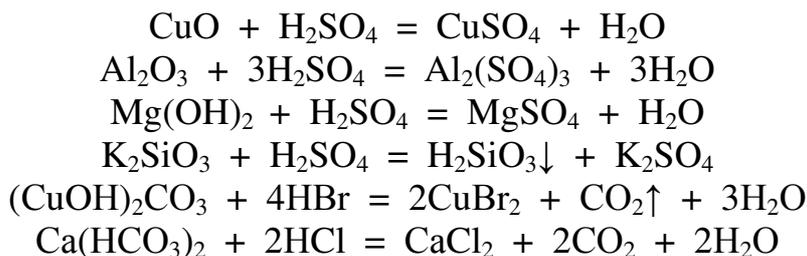
Если элемент, находясь в одной и той же степени окисления, образует несколько кислородсодержащих кислот, то к названию кислоты с меньшим содержанием атомов кислорода добавляется приставка “мета”, а к названию кислоты с наибольшим числом атомов кислорода – приставка “орто”, например, HPO_3 – метафосфорная кислота, H_3PO_4 – ортофосфорная кислота.

Растворы кислот изменяют цвет кислотно-основных индикаторов: лакмус окрашивается в красный цвет, метиловый оранжевый – в розовый, а фенолфталеин остается бесцветным.

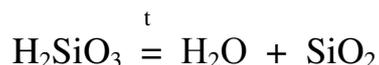
Характерным свойством кислот является взаимодействие с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода:



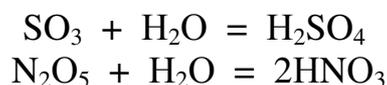
Кислоты взаимодействуют с основными и амфотерными оксидами, основаниями, а также со средними, основными, а иногда и кислыми солями:



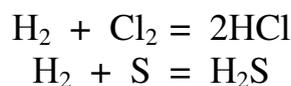
При нагревании некоторые кислоты разлагаются:



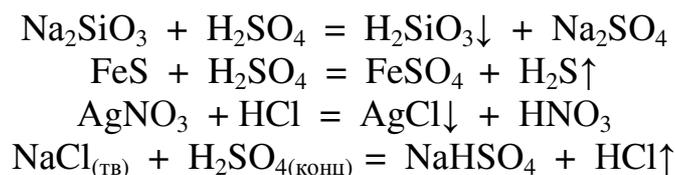
Большинство кислородсодержащих кислот получают при взаимодействии кислотных оксидов с водой. Например:



Бескислородные кислоты могут быть получены путем соединения неметаллов с водородом с последующим растворением водородного соединения в воде. Например:



Как кислородсодержащие, так и бескислородные кислоты можно получить по реакции обмена между солями и другими кислотами:



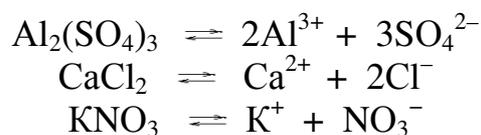
Соли. Солями называются соединения, образующие при диссоциации в водном растворе катионы металлов (или аммония NH_4^+) и отрицательно заряженные ионы кислотных остатков, а иногда, кроме них, ионы H^+ и OH^- .

В зависимости от состава различают *средние, кислые, основные, двойные, смешанные, комплексные и гидратные соли*.

В *средних* солях атомы водорода соответствующей кислоты замещены на атомы металла полностью. Названия солей составляют из названия аниона кислоты в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже. Примеры средних солей: Na_2SO_4 – сульфат натрия, K_2CO_3

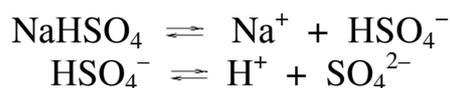
– карбонат калия, K_3PO_4 – ортофосфат калия, $CaCl_2$ – хлорид кальция, FeS – сульфид железа (II).

Уравнения диссоциации средних солей можно записать так:



В *кислых* солях атомы водорода замещены частично. Названия кислых солей образуют так же, как и средних, но при этом добавляют приставку “гидро”, указывающую на наличие незамещенных атомов водорода, число которых обозначают греческими числительными (ди, три и т. д.) Например, $NaHCO_3$ – гидрокарбонат натрия, $KHSO_4$ – гидросульфат калия, Na_2HPO_4 – гидроортофосфат натрия, NaH_2PO_4 – дигидроортофосфат натрия, $LiHS$ – гидросульфид лития.

Диссоциация кислых солей происходит ступенчато:



В *основных* солях группы OH соответствующего основания замещены частично на кислотные остатки. Названия основных солей тоже образуют подобно названиям средних солей, но при этом добавляют приставку “гидроксо”, указывающую на наличие незамещенных гидроксогрупп. Например, $Fe(OH)Cl$ – гидроксохлорид железа(II), $Al(OH)_2NO_3$ – дигидроксонитрат алюминия, $(CuOH)_2CO_3$ – гидроксокарбонат меди(II).

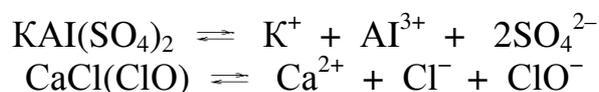
Диссоциация основных солей так же, как и кислых, происходит ступенчато:



В *двойных* солях содержатся два разных катиона: $CaMg(CO_3)_2$ – карбонат кальция-магния, $KNaCl_2$ – хлорид калия-натрия, $KAl(SO_4)_2$ – сульфат калия-алюминия.

В *смешанных* солях содержатся два разных аниона: $PbCl(F)$ – фторид-хлорид свинца(II), $Na_3CO_3(HCO_3)$ – гидрокарбонат-карбонат натрия.

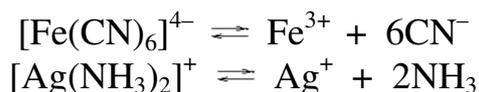
Двойные и смешанные соли диссоциируют на ионы металлов и кислотных остатков. Например:



В состав *комплексных* солей входят сложные (комплексные) ионы, которые и отщепляются при диссоциации:



В свою очередь комплексные ионы в очень малой степени подвергаются дальнейшей диссоциации:



В названиях комплексных ионов сначала указываются лиганды. Название комплексного иона завершается названием металла с указанием соответствующей степени окисления (римскими цифрами в скобках). В названиях комплексных катионов используются русские названия металлов, например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – хлорид тетраамминмеди (II), $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ – сульфат диамминсеребра (I). В названиях комплексных анионов используются латинские названия металлов с суффиксом “ат”, например: $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоалюминат калия, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат(II) калия.

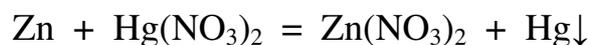
Названия *гидратных* солей образуются добавлением численной приставки к слову “гидрат”, например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – пентагидрат сульфата меди (II), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – декагидрат сульфата натрия, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – дигидрат хлорида кальция.

Для многих солей в лабораторной практике используются тривиальные названия: NaCl – *поваренная соль*, Na_2CO_3 – *сода*, NaHCO_3 – *питьевая сода*, K_2CO_3 – *поташ*, KClO_3 – *бертолетова соль*, CaCO_3 – *мел*, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – *хромпик*, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – *медный купорос*, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – *желтая кровяная соль*, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – *красная кровяная соль*.

По физическим свойствам соли представляют собой твердые кристаллические вещества разного цвета. Растворимость их различна. Некоторые соли хорошо растворимы в воде, например все соли азотной кислоты (нитраты); другие же, например карбонат кальция CaCO_3 , сульфат бария BaSO_4 , хлорид серебра AgCl , практически нерастворимы.

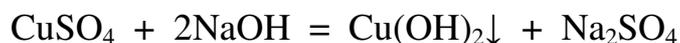
Химические свойства солей обуславливаются их отношением к металлам, щелочам, кислотам и солям.

В ряду стандартных электродных потенциалов каждый предыдущий металл вытесняет последующие из растворов солей. Например:

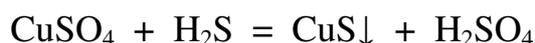


Так как эти реакции протекают в водных растворах, то для опытов нельзя применять литий Li, натрий Na, калий K, кальций Ca, барий Ba и другие активные металлы, которые при обычных условиях реагируют с водой.

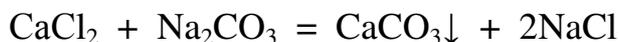
Соли взаимодействуют со щелочами в водных растворах:



Соли реагируют с кислотами:

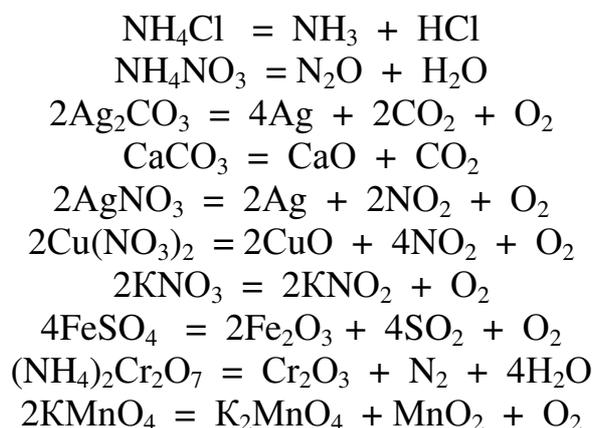


Многие соли взаимодействуют между собой в растворах:



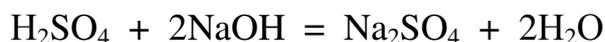
Реакции солей со щелочами, кислотами и другими солями протекают до конца лишь в том случае, если один из образующихся продуктов уходит из сферы реакции, т.е. выпадает в виде осадка, выделяется в виде газа или представляет собой малодиссоциированное соединение.

Многие соли устойчивы при нагревании. Однако соли аммония, а также некоторые соли малоактивных металлов, слабых кислот и кислот, в которых элементы проявляют высшие или низшие степени окисления при нагревании разлагаются:

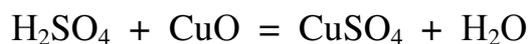


Соли получают при химическом взаимодействии соединений различных классов и простых веществ. Отметим важнейшие способы получения солей.

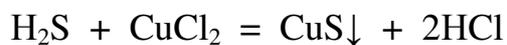
Реакция нейтрализации:



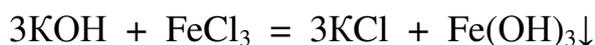
Взаимодействие кислот с основными оксидами:



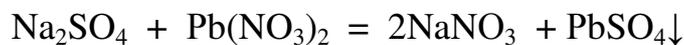
Взаимодействие кислот с солями:



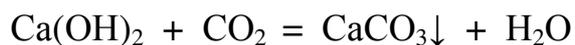
Взаимодействие щелочей с солями:



Взаимодействие двух различных солей:



Взаимодействие оснований с кислотными оксидами:



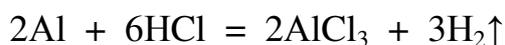
Взаимодействие основных оксидов с кислотными:



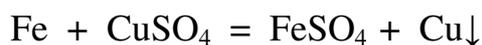
Взаимодействие металлов с неметаллами:



Взаимодействие металлов с кислотами:



Взаимодействие металлов с солями:



Существуют и другие способы получения солей.

В табл. 2.1 приведены наиболее часто встречающиеся названия кислот и их солей.

Таблица 2.1

Названия некоторых кислот и их солей

| Кислота | Формула кислоты | Общее название солей | Примеры названия солей |
|------------------------------|-----------------------------------|----------------------|--|
| Азотистая | HNO_2 | нитриты | $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$ – нитрит магния |
| Азотная | HNO_3 | нитраты | KNO_3 – нитрат калия |
| Бромоводородная | HBr | бромиды | PbBr_2 – бромид свинца |
| Дихромовая | $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | дихроматы | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – дихромат калия |
| Йодоводородная | HI | йодиды | FeI_2 – йодид железа (II) |
| Кремниевая | H_2SiO_3 | силикаты | CaSiO_3 – силикат кальция |
| Марганцовая | HMnO_4 | перманганаты | KMnO_4 – перманганат калия |
| Роданистоводородная | HCNS | роданиды | NaCNS – роданид натрия |
| Сероводородная | H_2S | сульфиды | FeS – сульфид железа (II) |
| Сернистая | H_2SO_3 | сульфиты | BaSO_3 – сульфит бария |
| Серная | H_2SO_4 | сульфаты | Li_2SO_4 – сульфат лития |
| Тиосерная | $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | тиосульфаты | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – тиосульфат натрия |
| Угльная кислота | H_2CO_3 | карбонаты | Na_2CO_3 – карбонат натрия |
| | | | NaHCO_3 – гидрокарбонат натрия |
| | | | $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ – дигидроксокарбонат меди (II) |
| Уксусная | CH_3COOH | ацетаты | CH_3COOCu – ацетат меди (I) |
| Фосфорная | H_3PO_4 | фосфаты | Cs_3PO_4 – фосфат цезия |
| | | | K_2HPO_4 – гидрофосфат калия |
| | | | KH_2PO_4 – дигидрофосфат калия |
| Фтороводородная (плавиковая) | HF | фториды | MgF_2 – фторид магния |
| Хлороводородная (соляная) | HCl | хлориды | AlCl_3 – хлорид алюминия NaCl – хлорид натрия |
| Хлорноватистая | HClO | гипохлориты | NaOCl – гипохлорит натрия |
| Хлористая | HClO_2 | хлориты | NaClO_2 – хлорит натрия |
| Хлорноватая | HClO_3 | хлораты | KClO_3 – хлорат калия |
| Хлорная | HClO_4 | перхлораты | KClO_4 – перхлорат калия |
| Хромовая | H_2CrO_4 | хроматы | Na_2CrO_4 – хромат натрия |
| Цианистоводородная | HCN | цианиды | KCN – цианид калия |

§ 2.2. Решение типовых задач

Задача 2.1. Назвать металлы, обозначаемые символами химических элементов: Zn, Fe, Au, Cu, Sn, Pb, Na, K, Ca, Ba, Mg, Pt, Ag, Cr, Mn, Co, Ni.

Решение. Zn – цинк, Fe – железо, Au – золото, Cu – медь, Sn – олово, Pb – свинец, Na – натрий, K – калий, Ca – кальций, Ba – барий, Mg –

магний, Pt – платина, Ag – серебро, Cr – хром, Mn – марганец, Co – кобальт, Ni – никель.

Задача 2.2. Назвать соединение NaCl.

Решение. NaCl – это хлорид натрия (тривиальное название – поваренная соль).

Задача 2.3. Назвать соединение Na₂SO₄.

Решение. Na₂SO₄ – это сульфат натрия. Кристаллогидрат данной соли Na₂SO₄ · 10H₂O имеет тривиальное название – глауберова соль.

Задача 2.4. Назвать соединение Na₂SO₃.

Решение. Na₂SO₃ – это сульфит натрия.

Задача 2.5. Назвать соединение Na₂S.

Решение. Na₂S – это сульфид натрия.

Задача 2.6. Назвать соединение NaHSO₄.

Решение. NaHSO₄ – это гидросульфат натрия, кислая соль.

Задача 2.7. Назвать соединение NaHSO₃.

Решение. NaHSO₃ – это гидросульфит натрия, кислая соль.

Задача 2.8. Назвать соединение Na₂CO₃.

Решение. Na₂CO₃ – это карбонат натрия. Тривиальное название – сода для стирки или кальцинированная сода (не путать – каустическая сода NaOH).

Задача 2.9. Назвать соединение NaHCO₃.

Решение. NaHCO₃ – это гидрокарбонат натрия. Тривиальное название – питьевая сода (не путать с кальцинированной содой, применяемой в стирке).

Задача 2.10. Назвать соединение (CuOH)₂CO₃.

Решение. (CuOH)₂CO₃ – это гидроксокарбонат меди (II) или малахит.

Задача 2.11. Назвать соединение KNO₃.

Решение. KNO₃ – это нитрат калия. Тривиальное название – индийская селитра, чаще просто селитра или калиевая селитра.

Задача 2.12. Назвать вещество KNO₂.

Решение. KNO₂ – это нитрит калия.

Задача 2.13. Назвать соединение KH_2PO_4 .

Решение. KH_2PO_4 – это дигидрофосфат калия.

Задача 2.14. Назвать соединение K_2HPO_4 .

Решение. K_2HPO_4 – это гидрофосфат калия.

Задача 2.15. Назвать бинарные соединения: Al_2O_3 , KBr , CaC_2 , Mg_3N_2 , LiH , CO , CO_2 , PCl_3 , PCl_5 .

Решение. Al_2O_3 – оксид алюминия, KBr – бромид калия, CaC_2 – карбид кальция, Mg_3N_2 – нитрид магния, LiH – гидрид лития. Если элемент может находиться в различной степени окисления, то после названия бинарного соединения в скобках римскими цифрами указывается его степень окисления: CO – оксид углерода (II), CO_2 – оксид углерода (IV), PCl_3 – хлорид фосфора (III), PCl_5 – хлорид фосфора (V).

Задача 2.16. Назвать основные оксиды: Na_2O , K_2O , CaO , MgO , CuO , CrO , MnO , FeO .

Решение. Na_2O – оксид натрия, K_2O – оксид калия, CaO – оксид кальция, MgO – оксид магния, CuO – оксид меди (II), CrO – оксид хрома (II), MnO – оксид марганца (II), FeO – оксид железа (II).

Задача 2.17. Назвать кислотные оксиды: SO_2 , SO_3 , CrO_3 , P_2O_5 , Mn_2O_7 .

Решение. Кислотные оксиды представляют собой оксиды неметаллов или некоторых металлов в высоких степенях окисления: SO_2 – оксид серы (IV), SO_3 – оксид серы (VI), CrO_3 – оксид хрома (VI), P_2O_5 – оксид фосфора (V), Mn_2O_7 – оксид марганца (VII).

Задача 2.18. Ангидридами каких кислот являются следующие кислотные оксиды: SO_3 , N_2O_5 , Mn_2O_7 , P_2O_5 ?

Решение. Ангидриды кислот – продукты отщепления воды от соответствующих кислот: SO_3 – ангидрид серной кислоты, N_2O_5 – ангидрид азотной кислоты, Mn_2O_7 – ангидрид марганцевой кислоты, P_2O_5 – ангидрид трех кислот (метафосфорной, ортофосфорной и дифосфорной).

Задача 2.19. Назвать основания: LiOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Решение. Название оснований составляются из слова гидроксид и названия металла: LiOH – гидроксид лития, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – гидроксид бария, $\text{Cr}(\text{OH})_2$ – гидроксид хрома (II), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – гидроксид хрома (III), $\text{Al}(\text{OH})_3$ – гидроксид алюминия.

Задача 2.20. Назвать двойные соли: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, KNaCl_2 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$.

Решение. В двойных солях содержатся два разных катиона: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – карбонат кальция-магния, KNaCl_2 – хлорид калия-натрия, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ – сульфат калия-алюминия.

Задача 2.21. Назвать смешанные соли: $\text{PbCl}(\text{F})$, $\text{Na}_3\text{CO}_3(\text{HCO}_3)$.

Решение. В смешанных солях содержатся два разных аниона: $\text{PbCl}(\text{F})$ – фторид-хлорид свинца (II), $\text{Na}_3\text{CO}_3(\text{HCO}_3)$ – гидрокарбонат-карбонат натрия.

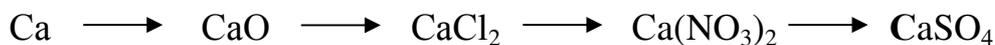
Задача 2.22. Дать названия комплексных соединений: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$, $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Решение. В названиях комплексных ионов сначала указываются лиганды. Название комплексного иона завершается названием металла с указанием соответствующей степени окисления (римскими цифрами в скобках). В названиях комплексных катионов используются русские названия металлов, например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – хлорид тетраамминмеди (II), $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ – сульфат диамминсеребра (I). В названиях комплексных анионов используются латинские названия металлов с суффиксом “ат”, например: $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоалюминат калия, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат(II) калия.

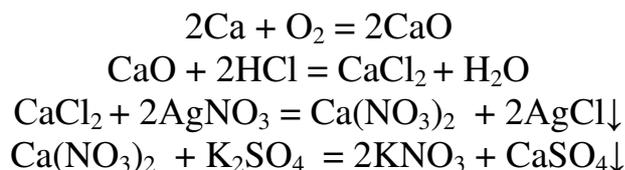
Задача 2.23. Назовите гидратные соли: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Названия гидратных солей образуют добавлением численной приставки к слову “гидрат”: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – пентагидрат сульфата меди, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – декагидрат сульфата натрия, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – дигидрат хлорида кальция.

Задача 2.24. Составить уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



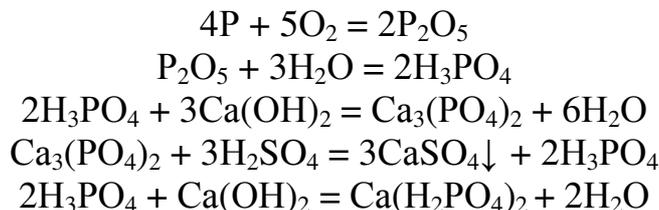
Решение.



Задача 2.25. Составить уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Решение.

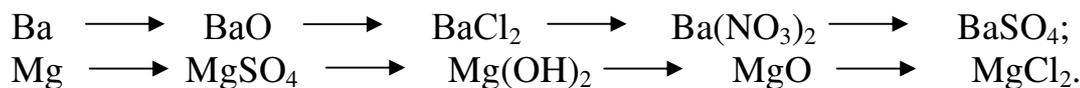


§ 2.3. Контрольные задачи

2.1. Написать формулы ангидридов указанных кислот: H_2SO_4 ; H_3BO_3 ; $H_4P_2O_7$; $HClO$; $HMnO_4$.

2.2. Написать формулы оксидов, соответствующих указанным кислотам и гидроксидам: H_2SiO_3 ; $Cu(OH)_2$; H_3AsO_4 ; H_2WO_4 ; $Fe(OH)_3$; H_3BO_3 ; HNO_3 .

2.3. Составить уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



2.4. Написать уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



2.5. Какие из указанных ниже газов вступают в химическое взаимодействие с раствором щелочи: HCl ; H_2S ; NO_2 ; N_2 ; Cl_2 ; CH_4 ; SO_2 ; NH_3 ? Написать уравнения соответствующих реакций.

2.6. Какие соли можно получить, имея в своем распоряжении $AgNO_3$; $CuSO_4$; K_3PO_4 и $BaCl_2$? Написать уравнения реакций и назвать полученные соли.

2.7. Назвать следующие соединения: K_2O_2 ; MnO_2 ; BaO_2 ; MnO ; CrO_3 ; V_2O_5 .

2.8. Как доказать амфотерный характер ZnO ; Al_2O_3 ; $Sn(OH)_2$; $Cr(OH)_3$; $Zn(OH)_2$?

2.9. Можно ли получить раствор, содержащий одновременно:

- а) $Ba(OH)_2$ и HCl ; в) $NaCl$ и $AgNO_3$;
б) $CaCl_2$ и Na_2CO_3 ; г) KCl и $NaNO_3$?

Указать, какие комбинации невозможны и почему.

2.10. Какие из перечисленных кислот образуют кислые соли: HI; H₂Se; H₂SeO₃; H₂C₂O₄; CH₃COOH?

2.11. Какие кислоты могут быть получены непосредственным взаимодействием с водой оксидов: P₂O₅; CO₂; N₂O₅; NO₂; SO₂; Cl₂O₇; B₂O₃; CrO₃?

2.12. С какими из перечисленных ниже веществ будет реагировать соляная кислота: N₂O₅; Zn(OH)₂; CaO; AgNO₃; H₃PO₄? Составить уравнения реакций.

2.13. Какие из указанных ниже веществ реагируют с гидроксидом натрия: HNO₃; CaO; CO₂; CuSO₄; Cd(OH)₂; P₂O₅? Составить уравнения реакций.

2.14. Написать уравнения реакций, свидетельствующих об основных свойствах оксидов: FeO; Cs₂O; HgO; Bi₂O₃.

2.15. Написать уравнения реакций, доказывающих кислотный характер оксидов: SeO₂; SO₃; Mn₂O₇; P₂O₅; CrO₃.

2.16. Составить уравнения реакций получения хлорида магния: а) действием кислоты на металл; б) действием кислоты на основание; в) действием соли на соль.

2.17. Составить уравнения реакций между кислотами и основаниями, приводящих к образованию солей: NaNO₃; NaHSO₄; Na₂HPO₄; K₂S; Fe₂(SO₄)₃.

2.18. Какие вещества могут быть получены при взаимодействии кислоты с солью? Кислоты с основанием? Соли с солью? Привести примеры реакций.

2.19. Составить формулы нормальных и кислых солей калия и кальция, образованных: а) угольной кислотой; б) мышьяковистой кислотой; в) ортофосфорной кислотой.

2.20. Назвать соли: SbONO₃; [Fe(OH)₂]₂CrO₄; (AlOH)SO₄; Cd(HS)₂; Ca(H₂PO₄)₂.

2.21. При взаимодействии каких веществ можно получить дигидроортоантимонит натрия, метахромит натрия, гидроортоарсенат калия, сульфат гидроксиалюминия? Составить уравнения реакций.

2.22. Написать уравнения реакций образования Mg₂P₂O₇; Ca₃(PO₄)₂; Mg(ClO₄)₂; Ba(NO₃)₂ в результате взаимодействия: а) основного и кислотного оксидов; б) кислоты и основания; в) основания и кислотного оксида; г) основного оксида и кислоты.

2.23. Написать уравнения реакций, с помощью которых можно получить в лаборатории следующие вещества: а) хлороводород; б) сульфид свинца; в) сульфид бария; г) ортофосфат серебра; д) гидроксид железа (III); е) нитрат меди (II).

2.24. Назвать соли: Zn(NO₃)₂; NaH₂SbO₄; K₂H₂P₂O₇; Al(OH)₂NO₃; CrOHSO₄; CaCrO₄; K₃AsO₄; (CuOH)₂CO₃; NaHS; Ba(HSO₃)₂;

$\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

2.25. Какие из указанных гидроксидов могут образовать основные соли: $\text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; LiOH ; $\text{Al}(\text{OH})_3$; KOH ?

2.26. Ангидридом какой кислоты является P_2O_5 : а) фосфорной; б) дифосфорной; в) ортофосфорной?

2.27. Ангидридом какой кислоты можно считать Cl_2O_7 : а) хлорной; б) хлорноватой; в) хлорноватистой?

2.28. Какие из приведенных соединений относятся к пероксидам:
а) NO_2 ; б) K_2O_2 ; в) BaO_2 ; г) MnO_2 ?

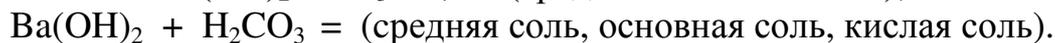
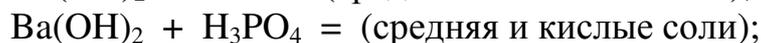
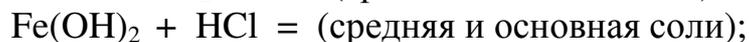
2.29. В реакции нейтрализации гидроксида калия ортомышьяковой кислотой молярная масса эквивалента кислоты оказалась равной 142 г/моль. Какая соль при этом образовалась: а) ортоарсенат калия; б) гидроортоарсенат калия; в) дигидроортоарсенат калия?

2.30. Какая формула соответствует марганцовистой кислоте:
а) HMnO_4 ; б) H_4MnO_4 ; в) H_2MnO_4 ?

2.31. Вывести формулы оксидов, отвечающие следующим гидроксидам: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{CrO}(\text{OH})$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{FeO}(\text{OH})$.

2.32. Составить названия следующих солей: LiBrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$, PbI_2 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, K_2Se , NaClO , CsMnO_4 , CaF_2 , NaClO_2 , CuBr_2 ; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$; NH_4Cl ; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

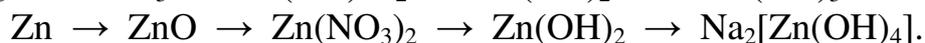
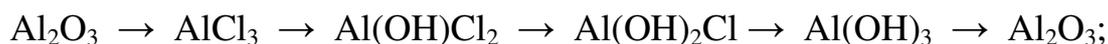
2.33. Составить уравнения реакций:



2.34. Получить средние соли по следующим реакциям:



2.35. Составить уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Глава 3

**СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН
Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

§ 3.1. Основные сведения о строении атома

Атом – сложная электронейтральная химическая система. Структурными элементами атома как системы являются ядро и совокупность электронов, называемая электронной оболочкой.

Ядро составляет фундаментальную основу атома. В нем сосредоточена основная масса атома (99,9%); радиус ядра $\approx 10^{-13}$ см, т.е. на 5 порядков (10^5) меньше радиуса атома ($\approx 10^{-8}$ см). Основными структурными элементами ядра являются *нуклоны*. Нуклоны существуют в виде *протонов* (p) и *нейтронов* (n). Их масса покоя равна $\approx 1,67 \cdot 10^{-24}$ г. Протон имеет заряд, равный $+4,8 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед. (+1), нейтрон же является электронейтральной частицей. Помимо протонов и нейтронов в состав ядра входят и другие элементарные частицы. Количество протонов в ядре определяет его заряд ($Z_{\text{я}}$), а количество нуклонов его массу. Ядра атомов определенного элемента содержат одинаковое количество протонов.

Разновидности атомов определенного элемента, отличающиеся своей массой (количеством нейтронов в ядре), называются *изотопами*. Так, у водорода имеются следующие изотопы: ${}^1_1\text{H}$ протий; ${}^2_1\text{D}$ – дейтерий и ${}^3_1\text{T}$ – тритий.

Электронная оболочка атома. Свойства электронов. Электронная оболочка атома является совокупностью электронов. Чтобы охарактеризовать свойства электронной оболочки, надо вычлениить основные свойства ее структурных элементов – электронов.

Современная теория строения атома основывается на законах волновой механики. Волновая механика сочетает основные положения квантовой механики с закономерностями распространения электромагнитных волн. Исследование свойств электрона показало, что он обладает корпускулярно-волновым дуализмом, т.е. он проявляет себя и как частица (корпускула), имеющая массу $9,1 \cdot 10^{-28}$ г и заряд $-4,8 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед. (химики обозначают просто «-1», а символ электрона \bar{e}), и как волна, которая характеризуется определенной длиной и, соответственно, энергией.

Двойственность электрона отражена в уравнении, предложенном французским физиком Луи де Бройлем (1924):

$$\lambda = \hbar/mv.$$

Это уравнение можно прочитать так: движению микрочастицы с массой m и скоростью v сопутствует волна, длиной λ (\hbar – постоянная Планка = $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Волновые свойства электрона были подтверждены экспериментально в результате обнаружения у потока электронов таких явлений, как дифракция, интерференция. Замкнутая стоячая волна электрона охватывает весь атом, образуя так называемое *электронное облако*, в котором невозможно представить движение электрона по определенной траектории, т.е. возникает полоса неопределенности, в пределах которой и находится электрон.

Немецким физиком Гейзенбергом сформулирован *принцип неопределенности* (1927), суть которого в том, что чем точнее определены координаты электрона (x, y, z), т.е. местоположение, тем с меньшей точностью определяется скорость электрона. Математически принцип неопределенности выражается уравнением

$$\Delta x \cdot \Delta v \geq \hbar/m$$

и читается так: произведение неопределенностей положения (Δx) и скорости (Δv) движения микрочастицы, например, электрона с массой m , не может быть меньше определенной величины, выраженной отношением некоей постоянной (Планка), отнесенной к массе электрона m .

Для макрочастиц величина \hbar/m очень мала (m – масса), поэтому для них справедливы законы классической механики.

Помимо неопределенности положения электрона в атоме к важнейшим его характеристикам относится *энергия, размер и форма электронного облака*.

Волновая механика описывает движение электрона в атоме при помощи так называемой *волновой функции* Ψ (пси). Общий вид этой функции находится из уравнения Шредингера, которое связывает волновую функцию электрона Ψ с его потенциальной $U_{\text{пот}}$ и полной энергией E :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi m}{\hbar^2} (E - U_{\text{пот}}) \Psi = 0.$$

В этом уравнении первые три члена являются суммой вторых производных волновой функции Ψ по координатам электрона (x, y, z), m – масса электрона, \hbar – постоянная Планка.

Волновая функция соответствует амплитуде трехмерного волнового процесса. Квадрат волновой функции Ψ^2 имеет определенный физический смысл: произведение $\Psi^2 \cdot dv$ равно вероятности нахождения электрона в элементе объема dv . Ψ^2 называют *плотностью вероятности* или *электронной плотностью*.

Решая уравнение Шредингера (в силу сложности удается только для одноэлектронного атома), находят полную энергию электрона E и зависимость квадрата волновой функции от координат, т. е. распределение элек-

тронной плотности. Волновую функцию задают набором трех целых чисел, называемых *квантовыми числами*, совокупность которых определенно характеризует объем и форму пространства в атоме, в котором наиболее вероятно пребывание электрона, связь его с ядром, а также потенциальную энергию электрона.

Помимо трех квантовых чисел, отвечающих трем степеням свободы электрона, он имеет еще одну, четвертую степень свободы, отвечающую свойству электрона, называемому «спином».

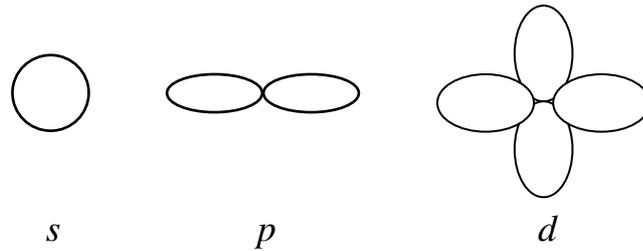
Квантовые числа электронов. *Главное квантовое число n* определяет возможные энергетические состояния электрона в атоме, другими словами, характеризует *энергетический уровень* электрона; n принимает значение целых чисел 1, 2, 3....7. Чем меньше значение главного квантового числа, тем меньше размер электронного облака, больше его плотность и энергия связи с ядром, меньше потенциальная энергия.

Максимальное значение главного квантового числа электронов атома, находящегося в нормальном (невозбужденном) состоянии, определяется номером периода, в котором находится элемент. Так, у атомов водорода в нормальном состоянии главное квантовое число электрона $n = 1$; у атомов натрия главное квантовое число электронов равно 1, 2, 3, т.е. 11 электронов атома натрия (заряд ядра $Z = +11$) распределены по трем энергетическим уровням. В нормальном состоянии атом может находиться бесконечно долго; при возбуждении атома электрон переходит на более высокий энергетический уровень, размер электронного облака увеличивается, его электронная плотность и связь с ядром становятся меньше, потенциальная энергия увеличивается.

Переход электрона на более высокий энергетический уровень происходит при поглощении кванта энергии. В возбужденном состоянии атом может находиться $10^{-8} - 10^{-9}$ с, обратный переход в нормальное состояние сопровождается выделением кванта энергии.

Побочное (орбитальное) квантовое число ℓ характеризует форму электронного облака и, соответственно, энергию электрона на данном энергетическом уровне (n). Возможные значения побочного квантового числа определяются значением главного квантового числа, и они равны от 0 до $n-1$. Каждому значению ℓ соответствует определенная форма электронного облака, которая имеет буквенное обозначение. Так, если $\ell = 0$, то электронное облако имеет форму шара (s -состояние); если $\ell = 1$, то электронное облако имеет форму объемной восьмерки (p -состояние); если $\ell = 2$, (d -состояние) и $\ell = 3$ (f -состояние), то электронные облака имеют более сложную форму. Формы электронных облаков для s -, p - и d -состояний электронов приведены на рис. 3.1.

Количество значений побочного квантового числа характеризует количество *энергетических подуровней* на данном энергетическом уровне.

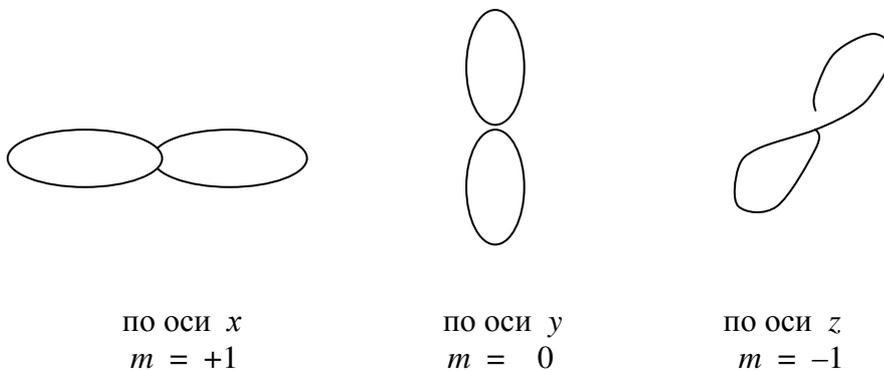
Рис. 3.1. Формы электронных облаков s -, p -, d -состояний

На первом энергетическом уровне ($n = 1$) побочное квантовое число $\ell = 0$ (один подуровень); на втором энергетическом уровне ($n = 2$) побочное квантовое число $\ell = 0$ и $\ell = 1$ ($2s$ - и $2p$ -состояния, т.е. два подуровня); на третьем энергетическом подуровне ($n = 3$) $\ell = 0, 1, 2$ ($3s$ -, $3p$ - и $3d$ -состояния, т.е. три подуровня); на четвертом энергетическом уровне ($n = 4$) побочное квантовое число $\ell = 0, 1, 2, 3$ ($4s$ -, $4p$ -, $4d$ - и $4f$ -состояния, т.е. четыре энергетических подуровня). Для обозначения подуровня главное квантовое число записывают арабской цифрой, а побочное буквой, например: $1s$ – s -подуровень первого энергетического уровня; $4d$ – d -подуровень четвертого энергетического уровня.

Потенциальная энергия каждого из подуровней на данном энергетическом уровне повышается в ряду $s < p < d < f$.

Магнитное квантовое число m_l характеризует возможные ориентации электронных облаков в пространстве относительно направления внешнего магнитного поля. Возможные значения магнитного квантового числа определяются побочным квантовым числом, т.е. энергетическим подуровнем: $m_l =$ от $+\ell$ через 0 до $-\ell$.

Количество значений магнитного квантового числа характеризует количество *атомных орбиталей* на подуровне, оно равно $2\ell + 1$. Так, если ($\ell = 1$) (p -состояние), магнитное квантовое число имеет следующие значения: $+1, 0, -1$ (три орбитали), что характеризует ориентации p -электронных облаков вдоль осей x, y, z (рис. 3.2).

Рис. 3.2. Значения магнитного квантового числа для p -орбиталей ориентированных по осям x, y, z

Атомная орбиталь – это состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями трех квантовых чисел n , ℓ , m , т. е. определенными размерами, формой и ориентацией в пространстве электронного облака. Иногда атомную орбиталь отождествляют с электронным облаком, и атомной орбиталью называют пространство, в котором наиболее вероятно пребывание электрона. Графически любая орбиталь изображается в виде клетки, ячейки.

Общее число орбиталей определенного энергетического уровня равно n^2 .

Спиновое квантовое число s не является решением уравнения Шредингера. Оно характеризует наличие у электрона так называемого спина. Спин – это чисто квантовое свойство электрона, не имеющее классических аналогов. Строго говоря, спин – это собственный момент импульса электрона, не связанный с движением в пространстве. Установлено, что для всех электронов значение спинового квантового числа s всегда равно $1/2$. Проекция спина на ось z – магнитное спиновое квантовое число m_s – может иметь лишь два значения: $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$. Электроны, имеющие значение $m_s = +1/2$, принято обозначать стрелкой \uparrow , а электроны, имеющие значение $m_s = -1/2$, – стрелкой \downarrow . Два электрона, имеющие противоположные спины, называют электронами с антипараллельными спинами и обозначают $\uparrow\downarrow$.

Таким образом, поведение электрона в атоме может быть полностью охарактеризовано совокупностью четырех квантовых чисел.

Распределение электронов в атомах. Распределение электронов в атомах элементов (электронная конфигурация) определяется тремя основными положениями.

1. **Принцип Паули.** *В атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех квантовых чисел. Поэтому на одной орбитали не может быть более двух электронов. Эти два электрона уже имеют одинаковый набор трех квантовых чисел (n , ℓ , m) и должны, следовательно, отличаться магнитным спиновым числом m_s .*

Исходя из этого, можно рассчитать максимальное количество электронов, которое может быть на том или ином энергетическом уровне: на 1-ом энергетическом уровне – 2 электрона ($1s^2$), на 2-ом – 8 электронов ($2s^2 2p^6$), на 3-ем – 18 электронов ($3s^2 3p^6 3d^{10}$), на 4-ом – 32 электрона ($4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$).

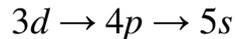
2. **Принцип наименьшей энергии.** *Электроны заполняют энергетические уровни и подуровни в порядке увеличения их энергии.*

Так как энергия электрона в основном определяется значениями главного и побочного квантовых чисел, сначала заполняются те подуровни, для которых сумма значений $n + \ell$ является наименьшей (1-е правило В.М. Клечковского).

Например, энергия электрона на подуровне $4s$ меньше, чем на подуровне $3d$, так как в первом случае $n + \ell = 4 + 0 = 4$, а во втором $n + \ell = 3 + 2 = 5$. Именно поэтому в четвертом периоде электронами сначала заполняется $4s$ -подуровень, а лишь потом $3d$ -подуровень.

В том случае, когда для двух подуровней суммы $n + \ell$ равны, сначала идет заполнение подуровня с меньшим значением n (2-е правило В.М. Клечковского).

Например, для подуровней $3d$, $4p$, $5s$ суммы $n + \ell$ равны 5, в этом случае последовательность заполнения подуровней следующая:



Следует отметить, что принцип наименьшей энергии справедлив только для основных состояний атомов. В возбужденных состояниях электроны могут находиться на любых орбиталях атомов, если при этом не нарушается принцип Паули.

3. Правило Гунда. В пределах одного энергетического подуровня электроны в атоме располагаются так, чтобы суммарное магнитное спиновое число их было максимальным по абсолютной величине. Из него следует, что на каждой орбитали подуровня размещается вначале по одному электрону, например:



Распределение электронов в атоме может быть показано: а) по энергетическим уровням; б) по энергетическим уровням и подуровням; в) по энергетическим уровням, подуровням и орбиталям. Часто используют распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням, например, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

§ 3.2. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Периодический закон Д.И. Менделеева (1869) является одним из фундаментальных законов природы, на основе которого развивается химия. Современная формулировка периодического закона следующая: *свойства химических элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома.*

Объясняется периодическая зависимость свойств элементов от заряда ядра тем, что электронные структуры атомов, определяющие их химические свойства, находятся в периодической зависимости от заряда ядра (порядкового номера элемента в периодической системе), т.к. электронная структура атомов периодически повторяется и, соответственно, периоди-

чески повторяются свойства элементов. Так, каждый новый энергетический уровень начинает формироваться с s -подуровня, а заканчивается формированием p -подуровня (исключение – 1 период, в котором только два s -элемента – $\text{H} (1s^1)$ и $\text{He} (1s^2)$).

Элементы, в атомах которых идет заполнение электронами s -подуровня внешнего слоя, называются s -элементами; элементы, в атомах которых происходит заполнение электронами p -подуровня внешнего слоя, называются p -элементами. У d -элементов происходит заполнение электронами d -подуровня предвнешнего энергетического уровня, а у f -элементов – f -подуровня третьего снаружи энергетического уровня. Отсюда понятно, почему количество s -, p -, d - и f -элементов в периоде соответствует максимальному количеству s -, p -, d -, и f -электронов на данном энергетическом уровне.

Свойства элементов, расположенных в одной подгруппе, похожи, т.к. структура последнего энергетического уровня, определяющего в основном химические свойства элемента, одинакова, но не одинаковы; различие в свойствах объясняется тем, что в целом электронная структура атомов элементов одной подгруппы различна.

Периодическая система, разработанная Д.И. Менделеевым, является графическим изображением периодического закона и представляет собой естественную классификацию химических элементов по электронным структурам их атомов. Периодическая система содержит:

а) *периоды* – объединяют элементы, у атомов которых электроны распределяются на одинаковом количестве энергетических уровней;

б) *группы* – объединяют элементы, у которых одинаковое число валентных электронов;

в) *подгруппы*, которые определяются одинаковой электронной конфигурацией последнего или предпоследнего энергетических уровней.

Состав ядра атома и его электронная структура определяют положение элемента в периодической системе Д. И. Менделеева.

Чтобы знать электронную структуру атома, надо уяснить следующие закономерности.

1. Заряд ядра атома и количество электронов в его оболочке определяет порядковый номер элемента в периодической системе. Так, заряд ядра атома марганца равен +25, количество электронов в оболочке – 25 и порядковый номер марганца в периодической системе 25.

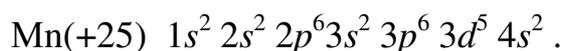
2. Количество энергетических уровней, по которым распределены электроны, соответствует номеру периода периодической системы, в котором находится элемент. Так, электроны атомов марганца распределены по четырем энергетическим уровням (в периодической системе марганец находится в 4-ом периоде).

3. Количество валентных электронов в атоме, как правило, определяет номер группы периодической системы, в которой расположен элемент.

У атомов марганца 7 валентных электронов, элемент марганец находится в VII группе.

4. Все элементы периодической системы делятся на четыре электронных семейства: *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы. Если электронами заполняется последний энергетический уровень (*s*- или *p*-подуровень), то элемент расположен в главной подгруппе периодической системы (подгруппа А). Это *s*- или *p*-элементы. Если электронами заполняется *d*-подуровень предпоследнего электронного уровня (*d*-элементы) или *f*-подуровень третьего с внешней стороны энергетического уровня (*f*-элементы), то элемент расположен в побочной подгруппе (подгруппа В). У *d*-элементов на последнем энергетическом уровне находятся, как правило, 2 электрона (иногда 1, например, у хрома). У *f*-элементов на последнем энергетическом уровне 2 электрона, а на предпоследнем – 8 электронов.

Так, у марганца на последнем электронном уровне находятся 2 электрона, и достраивается *d*-подуровень предпоследнего энергетического уровня. Марганец находится в побочной подгруппе VII группы. Все сказанное позволяет определить структуру электронной оболочки атома марганца следующим образом:



Для удобства *f*-элементы – лантаноиды и актиноиды расположены внизу таблицы вне третьей группы (побочной подгруппы), к которой они принадлежат вместе с лантаном и актинием.

§ 3.3. Свойства атомов

Свойства атома определяются как свойствами его структурных элементов, так и характером связи между ними. К целостным характеристикам атома относятся: заряд, размер, масса и устойчивость.

Заряд атома. Атом электронейтрален. Это обуславливается одинаковым числом протонов ядра и электронов. Нарушение этого соотношения приводит к новому образованию – *иону*, частице, заряженной вследствие нарушения баланса протонов и электронов. Ион – это не новая форма организации вещества, а частица с атомным типом структуры, в ней сохраняется атомный "остов" – ядро с внутренними электронами "оболочки". Изменения происходят лишь во внешнем энергетическом уровне, но структура в основном остается без изменения.

Размер атома. Двойственная природа электронов позволяет сказать, что размер атомов не является чем-то абсолютно точным, т.к. резкой границы между атомом и окружающим его пространством нет. Поэтому размер атома можно указать лишь условно. Говоря о размерах атомов, обычно

подразумеваются их радиусы в кристаллах простых веществ; радиусом атома при этом считается половина расстояния между соседними атомами.

Радиусы всех атомов имеют один и тот же порядок 10^{-10} м. Для определения радиуса атомов используют рентгеноструктурный анализ. Атомные радиусы элементов одного периода уменьшаются с возрастанием порядкового номера. Объясняется это тем, что с ростом заряда ядра возрастает сила притяжения электронной "оболочки". В главной подгруппе сверху вниз радиусы увеличиваются в связи с увеличением числа электронных слоев в атоме и усиления их отталкивающего действия на внешние электроны. У элементов побочных подгрупп, в атомах которых происходит формирование внутренних *d*- и *f*-слоев, может происходить торможение нарастания радиусов. Например, в ряду Cu—Ag—Au на золото сильное влияние оказывает *лантаноидное сжатие*, радиус атома золота меньше, чем радиус атома серебра и даже меньше радиуса атома меди.

Масса атома. Масса атома определяется в основном массой атомного ядра. Массу любого атома можно определить, используя число Авогадро ($N_0=6,023 \cdot 10^{23}$): масса атома *m* находится делением атомной массы на число Авогадро.

Устойчивость атома. Устойчивость атома как целого определяется свойствами его ядра, электронов и внутриатомных связей.

С атомом может проходить два типа изменений. Первый тип изменений происходит в ядре атома. Эти изменения приводят к разрушению атома с образованием атомов нового вида – нового химического элемента (в химических процессах таких изменений не происходит).

Другой вид нарушения устойчивости атома связан с изменением в электронной оболочке – потерей или приобретением атомом электронов – процесс, который происходит при образовании новых систем. Но при этом атомный "остов" остается без изменения. Этот тип нарушения устойчивости характеризует химическую активность атома (элемента), и она определяется энергией ионизации ($E_{и}$), сродством к электрону (E_c) и электроотрицательностью (ЭО).

Ионизационный потенциал (энергия ионизации) – энергия, которую необходимо затратить, чтобы оторвать электрон от нейтрального атома:
 $A - \bar{e} \rightarrow A^+ - E_{и}$.

Энергия сродства к электрону – энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к нейтральному атому:
 $A + \bar{e} \rightarrow A^- + E_c$.

Электроотрицательность ЭО – полусумма энергии ионизации и сродства к электрону. Электроотрицательность – это способность атома в соединении притягивать к себе электроны.

Все эти величины измеряются в кДж/моль. Их совокупность характеризует химическую активность элемента.

По своей химической активности, физическим свойствам элементы классифицируются на *металлы и неметаллы*. Металлическая активность характеризуется склонностью к отдаче *электронов* (восстановительная активность элемента). Количественной характеристикой металлических свойств является энергия ионизации. Неметаллическая активность характеризуется склонностью к присоединению электронов (окислительная способность элемента). Количественной характеристикой неметаллических свойств является энергия сродства к электрону. Универсальной характеристикой металлических и неметаллических свойств является электроотрицательность.

Для элементов одного периода энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность возрастают слева направо, металлические свойства ослабевают, окислительная активность возрастает (возрастают неметаллические свойства).

С увеличением заряда ядра по группе активность изменяется по-разному у элементов главных и побочных подгрупп:

а) главные подгруппы – радиус возрастает сильно, уменьшается энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, также сильно увеличиваются металлические свойства (ослабевают неметаллические свойства);

б) побочные подгруппы – изменение потенциалов ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности имеет свою специфику, так же как и изменение радиусов.

Валентность и степень окисления атома. Валентность атома определяется способностью образовывать химические связи, это число ковалентных связей, образованных данным атомом в соединении. Высшая валентность определяется максимальным числом неспаренных электронов и обычно совпадает с номером группы, в которой расположен элемент. Например, валентность водорода H всегда равна I (обозначение римской цифрой), высшая валентность атома хлора равна VII.

Под *степенью окисления* понимают заряд атома элемента в соединении, вычисленный из предположения, что вещество состоит из ионов. Например, степень окисления Na, H в соединениях обычно равна +1 (обозначение арабской цифрой).

Степень окисления может быть положительной, отрицательной и нулевой величиной. Вычисление степени окисления осуществляется, исходя из того, что молекула – электронейтральная частица, и алгебраическая сумма степеней окисления атомов равна нулю. Необходимо отметить, что понятие «степень окисления» является формальным и обычно не дает представления об истинном заряде рассматриваемого атома в соединениях. Оно введено для характеристики состояния атома в соединении.

Для выполнения заданий по теме можно воспользоваться компьютерной формой таблицы Д.И. Менделеева на сайте (<http://www.chemistry.narod.ru/>) вкладка MX_Table-mend.

§ 3.4. Решение типовых задач

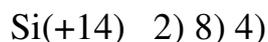
Задача 3.1. Дана пара химических элементов А и В: А – Si, В – Н.

1. Каков состав ядра наиболее распространенного изотопа элемента, обозначенного символом А?
2. Сколько электронов у атомов этого элемента? Дать распределение электронов атомов элемента А по уровням, подуровням и орбиталям в нормальном и возбужденном состояниях.
3. Указать максимальную валентность элемента А и сопоставить ее с положением элемента в периодической системе.
4. К какому семейству относится этот элемент? Является ли элемент А металлом или неметаллом?
5. Напишите формулы оксидов и гидроксидов этого элемента в разных степенях окисления и охарактеризуйте их свойства.
6. Приведите примеры соединений, наиболее типичных для данного элемента. Какие типы связей при этом образуются?
7. Какой тип связи реализуется при взаимодействии атомов элемента А с атомами элемента В? Как поляризованы атомы А и В в молекуле?
8. Какими свойствами будет обладать молекула (молекулы), образованная при взаимодействии атомов элемента А с атомами элемента В (полярность, стереохимия)?
9. Какие типы межмолекулярных взаимодействий реализуются между молекулами, образованными атомами элементов А и В?
10. Какими химическими свойствами они обладают? Написать уравнения соответствующих реакций.

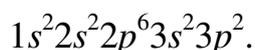
Р е ш е н и е.

1. Наиболее распространенным изотопом элемента кремния является изотоп с атомной массой 28. В состав ядра этого изотопа входят 28 нуклонов (14 протонов и 14 нейтронов).

2. У атома кремния 14 электронов. Эти электроны распределены по трем энергетическим уровням, так как кремний находится в третьем периоде периодической системы:



Распределены электроны по подуровням следующим образом:



Na₄Si – силицид натрия

Задача 3.2. Как меняются основные свойства атомов при перемещении по периодам и рядам в таблице периодической системы Д.И. Менделеева?

Решение. При перемещении сверху вниз, например, в первой группе щелочных металлов от Li к Fr, радиус атома возрастает, соответственно уменьшается энергия ионизации и увеличивается реакционная способность, возрастают металлические свойства (самый активный металл – Fr), а также восстановительная способность, электроотрицательность уменьшается.

При движении горизонтально по рядам возрастают неметаллические свойства и окислительная способность (самый активный неметалл и самый активный окислитель – F), электроотрицательность возрастает.

§ 3.5. Контрольные задачи

3.1. Написать электронные конфигурации атомов элементов с порядковыми номерами 9 и 28. К какому электронному семейству относится каждый из них?

3.2. Написать электронные конфигурации атомов фосфора и ванадия. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

3.3. Какое максимальное число электронов может находиться в *s*-, *p*-, *d*- и *f*- орбиталях данного слоя. Почему?

3.4. Написать электронные конфигурации атомов марганца и селена. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

3.5. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: *4s* или *3d*; *5s* или *4p*? Почему? Составить электронную конфигурацию атома элемента с порядковым номером 21.

3.6. Составить электронные конфигурации атомов элементов с порядковым номером 17 и 29. Учтите, что у последнего происходит провал одного *4s*- электрона на *3d*- орбиталь. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

3.7. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: *4d* или *5s*; *6s* или *5p*? Почему? Составить электронную конфигурацию атома элемента с порядковым номером 43.

3.8. Что такое изотопы? Чем можно объяснить дробность атомных масс большинства элементов периодической системы? Могут ли атомы разных элементов иметь одинаковую массу? Как называются подобные атомы?

3.9. Составить электронные конфигурации атомов элементов с порядковыми номерами 14 и 40. Какие электроны этих атомов являются валентными?

3.10. Назвать элементы, имеющие следующие электронные конфигурации: $[\text{Ne}]3s^23p^5$, $[\text{Ar}]4s^1$. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов, и какие электроны их атомов являются валентными?

3.11. Пользуясь периодической системой Д.И. Менделеева, написать электронные конфигурации элементов Cs и Au. Указать их сходство и различие.

3.12. Написать электронные конфигурации элементов № 23 и 33. Определить семейство, подчеркнуть валентные электроны. Для последнего электрона написать значения 4-х квантовых чисел.

3.13. Составить электронные конфигурации атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 28. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов, и какие электроны их атомов являются валентными?

3.14. Назвать элементы, имеющие следующие электронные конфигурации: $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$, $[\text{Ar}]3d^24s^2$. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов, и какие электроны их атомов являются валентными?

3.15. Сколько и какие значения может принимать магнитное квантовое число m_l при орбитальном квантовом числе $l = 0, 1, 2$ и 3 ? Какие элементы в периодической системе носят название s -, p -, d -, f - элементов? Привести примеры.

3.16. Какие значения могут принимать квантовые числа n , l , m_l и m_s , характеризующие состояние электронов в атоме? Какие значения принимают они для внешних электронов атома магния?

3.17. Чем отличается последовательность в заполнении орбиталей у атомов d -элементов от последовательности заполнения их у атомов s - и p -элементов? Составить электронную конфигурацию атома элемента с порядковым номером 46, учитывая, что, находясь в пятом периоде, атомы этого элемента в пятом слое не содержат ни одного электрона.

3.18. Составьте электронные конфигурации атомов элементов с порядковыми номерами 24 и 33, учитывая, что у первого происходит провал одного $4s$ -электрона на $3d$ -подуровень. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов, и какие электроны их атомов являются валентными?

3.19. Значения какого квантового числа определяют число s -, p -, d - и f -орбиталей в слое? Сколько всего s -, p -, и d -электронов в атоме кобальта?

3.20. В чем заключается принцип Паули? Может ли быть в каком-нибудь подслое атома p^7 или d^{12} - электронов? Почему? Составить электронную конфигурацию атома элемента с порядковым номером 22 и указать его валентные электроны.

3.21. Исходя из положения германия, цезия и технеция в периодической системе, составить формулы следующих соединений: мета- и орто-

германиевой кислот, дигидрофосфата цезия и оксида технеция, отвечающего его высшей степени окисления. Изобразить графические формулы этих соединений.

3.22. Что такое энергия ионизации? В каких единицах она выражается. Как изменяется восстановительная активность *s*- и *p*-элементов в группах периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему?

3.23. Что такое электроотрицательность? Как изменяется электроотрицательность *p*-элементов в периоде и в группе периодической системы с увеличением порядкового номера?

3.24. Исходя из положения германия, молибдена и рения в периодической системе, составить формулы следующих соединений: водородного соединения германия, рениевой кислоты и оксида молибдена, отвечающего его высшей степени окисления. Изобразить графические формулы этих соединений.

3.25. Что такое сродство к электрону? В каких единицах оно выражается? Как изменяется окислительная активность неметаллов в периоде и в группе периодической системы с увеличением порядкового номера? Ответ мотивировать строением атомов соответствующих элементов.

3.26. Составить формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода периодической системы, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется химический характер этих соединений при переходе от натрия к хлору?

3.27. Какой из элементов четвертого периода – ванадий или мышьяк – обладает более выраженными металлическими свойствами? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивировать, исходя из строения атомов данных элементов.

3.28. Какие элементы образуют газообразные соединения с водородом? В каких группах периодической системы находятся эти элементы? Составить формулы водородных и кислородных соединений хлора, теллура и сурьмы, отвечающих их низшей и высшей степеням окисления.

3.29. У какого элемента четвертого периода – хрома или селена сильнее выражены металлические свойства? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивировать строением атомов хрома и селена.

3.30. Какую низшую степень окисления проявляют хлор, сера, азот и углерод? Почему? Составить формулы соединений алюминия с данными элементами в этой их степени окисления. Как называются соответствующие соединения?

3.31. У какого из *p*-элементов пятой группы периодической системы – фосфора или сурьмы – сильнее выражены неметаллические свойства? Какое из водородных соединений данных элементов является более сильным восстановителем? Ответ мотивировать строением атомов этих элементов.

3.32. Исходя из положения металла в периодической системе, определите, какой из двух гидроксидов более сильное основание: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Sr}(\text{OH})_2$?

3.33. Почему марганец проявляет металлические свойства, а хлор – неметаллические? Ответ мотивировать строением атома этих элементов. Написать формулы оксидов и гидроксидов хлора и марганца.

3.34. Какую низшую степень окисления проявляют водород, фтор, сера и азот? Почему? Составить формулы соединений кальция с данными элементами в этой их степени окисления. Как называются соответствующие соединения?

3.35. Какую низшую и высшую степень окисления проявляют кремний, мышьяк, селен и хлор? Почему? Составить формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

3.36. К какому семейству относятся элементы, в атомах которых последний электрон поступает на $4f$ - и $5f$ -орбитали? Сколько элементов включает каждое из этих семейств? Как отражается на свойствах этих элементов электронное строение их атомов?

3.37. Атомные массы элементов в периодической системе непрерывно увеличиваются, тогда как свойства простых тел изменяются периодически. Чем это можно объяснить?

3.38. Какова современная формулировка периодического закона? Объяснить, почему в периодической системе элементов аргон, кобальт, теллур и торий помещены, соответственно, перед калием, никелем, йодом и протактинием, хотя и имеют большую атомную массу?

3.39. Какую низшую и высшую степень окисления проявляют углерод, фосфор, сера и йод? Почему? Составить формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

3.40. Какую высшую степень окисления могут проявлять германий, ванадий, марганец и ксенон? Почему? Составить формулы оксидов данных элементов, отвечающих этой степени окисления.

3.41. Написать электронные конфигурации ионов: а) Sn^{2+} ; б) Sn^{4+} ; в) Mn^{2+} ; г) Cu^{2+} ; д) S^{2-} .

3.42. Указать особенности электронных конфигураций атомов меди и хрома. Сколько $4s$ -электронов содержат невозбужденные атомы этих элементов?

3.43. Составить электронно-графические схемы ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Чем можно объяснить особую устойчивость электронной конфигурации иона Fe^{2+} ?

3.44. Сколько вакантных $3d$ -орбиталей имеют возбужденные атомы: а) Cl; б) V; в) Mn?

3.45. У элементов каких периодов электроны внешнего слоя характеризуются значением $n + \ell = 5$?

Глава 4

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

§ 4.1. Общие представления об образовании химической связи

Ядерные и внутриатомные связи по своей природе имеют нехимический характер. Химический характер связи проявляется только в молекулах и более высоких уровнях организации вещества.

Термином «химическая связь» обычно описывают сильные химические взаимодействия, т. е. ядерно-электронные взаимодействия в молекуле (кристалле), которые обеспечивают устойчивость молекулы (кристалла) как единого целого.

Условием образования химической связи является понижение потенциальной энергии системы взаимодействующих атомов, другими словами, при образовании связи энергия всегда выделяется.

Химическая связь осуществляется за счет валентных электронов. При ее образовании атомы стремятся приобрести наиболее устойчивые электронные структуры с завершенным электронным слоем: ns^2np^6 – электронный октет, или $1s^2$.

В зависимости от характера распределения электронной плотности в веществе различают три основных типа химической связи:

ковалентную – образуется между атомами неметаллов;

ионную – образуется между атомами неметаллов и металлов;

металлическую – образуется между атомами металлов.

В трактовке механизма образования химических связей в настоящее время наиболее распространенными являются два метода – *метод валентных связей* (МВС) и *метод молекулярных орбиталей* (ММО).

Химическая связь образуется при наличии у взаимодействующих атомов неспаренных электронов с противоположными спинами или присутствии у одного из атомов неподеленной пары электронов, а у другого вакантной орбитали, а также при сближении атомов на расстояние с минимумом потенциальной энергии (от 0,5 до $1,5 \cdot 10^{-10}$ м).

Один из наиболее простых примеров возникновения химической связи – образование молекулы водорода H_2 из отдельных атомов с точки зрения МВС. Аналогичным является механизм образования связи и между атомами других неметаллов. При сближении двух атомов водорода между ними возникают:

а) силы притяжения между ядром одного атома и электронной оболочкой другого;

б) силы отталкивания между ядрами и электронными оболочками двух атомов.

Оказалось, что если спины электронов взаимодействующих атомов различны, то силы притяжения больше сил отталкивания, и при сближении таких атомов возникает химическая связь и энергия системы уменьшается.

Если же спины электронов параллельны, потенциальная энергия системы с уменьшением расстояния между ядрами непрерывно возрастает, химическая связь между атомами не возникает.

Возникновение молекулы H_2 из атомов можно объяснить перекрыванием атомных электронных облаков с образованием молекулярного облака, которое окружает два положительно заряженных ядра. В области перекрывания электронных облаков (т.е. в пространстве между ядрами) электронная плотность максимальна, благодаря чему возрастают силы притяжения положительных ядер атомов водорода к области максимальной электронной плотности. В результате расстояние между ядрами в молекуле водорода равно $0,74 \cdot 10^{-10}$ м, т.е. меньше, чем сумма радиусов двух атомов водорода ($1,06 \cdot 10^{-10}$ м).

Ковалентная связь и ее свойства. Ковалентная связь является самой распространенной химической связью.

Ковалентная связь – это связь атомов с помощью общих электронных пар. Рассмотренный пример образования молекулы H_2 является примером возникновения ковалентной связи. Ковалентная связь является двухэлектронной и двухцентровой (удерживаются два ядра).

Ковалентная связь образуется по двум механизмам:

а) по *обменному* способу, когда общие электронные пары образуются за счет неспаренных электронов с противоположными спинами, имеющих во взаимодействующих атомах;

б) по *донорно-акцепторному* механизму, когда один атом или ион предоставляет пару электронов для образования связи (донор электронной пары), а другой атом или ион предоставляет вакантную орбиталь для образования связи (акцептор электронной пары).

Свойства ковалентной связи. Важными свойствами ковалентной связи являются: энергия связи, длина связи, полярность или неполярность, насыщенность и направленность.

Энергия ковалентной связи – та энергия, которую нужно затратить, чтобы разорвать химическую связь. Чем меньше энергия химической связи, тем больше ее реакционность. Величины энергии ковалентной связи колеблются в интервале значений 100–1000 кДж/моль.

Длина связи – расстояние между ядрами взаимодействующих атомов, равное примерно $(1-2) \cdot 10^{-10}$ м. Чем длиннее связь, тем больше ее реакционная способность. В табл. 4.1 приведены данные по энергии и длине некоторых связей.

Свойства некоторых химических связей

| Связь | Энергия, кДж/моль | Длина, Å (10^{-10} м) |
|-------|-------------------|--------------------------|
| H–H | 416 | 0,74 |
| H–O | 440 | 1,03 |
| H–C | 340 | 1,14 |
| C–C | 300 | 1,54 |
| C=C | 404 | 1,35 |
| C≡C | 512 | 1,20 |

Угол химической связи является углом между направлениями двух связей. Например, у водородных соединений элементов V группы NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 угол между связями равен соответственно 107, 94, 92 и 90° .

Полярность и поляризуемость ковалентной связи – характеризуют реакционную способность связи. Между атомами одного и того же элемента образуется неполярная связь (H_2 , Cl_2 и т.д.); между атомами разных элементов образуется полярная связь. В этом случае «+» и «-» электрические центры тяжести не совпадают. Общая электронная пара смещается к более электроотрицательному атому. Чем больше различие в электроотрицательности атомов, тем больше полярность связи.

Полярность связи характеризуется следующими параметрами:

а) величиной частичного (эффе́ктивного, дробного) заряда δ . Так в молекуле H—Cl общая электронная пара смещена к хлору и частичный заряд δ равен 0,18 ($\text{H}^{+0,18}$; $\text{Cl}^{-0,18}$), в молекуле CH_4 связь C—H также полярна ($\delta = 0,04$);

б) длиной диполя – расстоянием между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов;

в) дипольным моментом, который равен произведению длины диполя на величину элементарного заряда и является векторной величиной.

Чем больше полярность связи, тем выше ее реакционная способность.

Поляризуемость связи – легкость смещения общего электронного облака под действием внешнего магнитного (электрического) поля, в том числе и поля соседних молекул. При этом полярность связи увеличивается. Чем меньше плотность двухэлектронного облака, тем больше поляризуемость химической связи. Это приводит к увеличению реакционной способности химической связи.

Кратность химической связи. Ковалентные связи бывают одинарные (простые), двойные и тройные (кратные), в зависимости от числа общих электронных пар между атомами.

Ковалентные связи, при образовании которых область перекрывания электронных облаков находится на линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называются σ -связями. Ковалентные связи, при образовании которых область перекрывания электронных облаков находится по обе стороны от линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называются π -связями (рис. 4.1).

Двойная связь состоит из одной σ - и одной π -связи, а тройная – из одной σ - и двух π -связей.

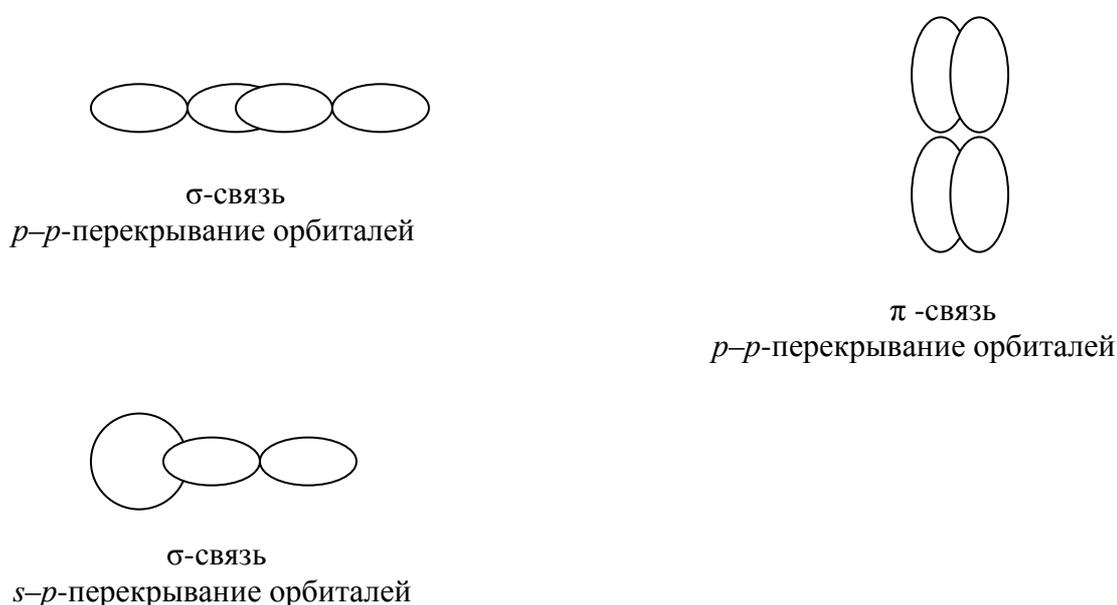


Рис. 4.1. Формы σ - и π -связей, образованных перекрыванием орбиталей

Молекулы с кратными связями распространены так же, как и с одинарными σ -связями, например N_2 или $N \equiv N$; $H_2C=CH_2$; $HC \equiv CH$. Повышение кратности связи связано с наложением на σ -связь π -связи. Энергия π -связи меньше, чем σ -связи. В образовании π -связи принимают участие только чистые (не гибридные) орбитали, т.к. гибридные облака в этом случае не дают выигрыша в энергии. При повышении кратности прочность (энергия) связи между атомами возрастает, уменьшается длина связи (табл. 4.1). Следовательно, три характеристики связи – энергия, длина и кратность связаны между собой.

Насыщаемость определяется тем, что ковалентная связь двухэлектронная. Обязательным условием образования связи является противоположная ориентация спинов. Взаимодействие такой пары электронов с третьим электроном всегда приводит к отталкиванию последнего, т.к. тре-

тий электрон имеет спин, одинаковый с одним из электронов электронной пары. Насыщаемость ковалентной связи определяет постоянный состав ковалентных молекул. Под насыщенностью ковалентной связи также понимают способность атома образовывать ограниченное число связей, что обусловлено ограниченным числом валентных электронов в атоме.

Направленность ковалентной связи. Из-за того, что электронные облака имеют определенную пространственную ориентацию, ковалентная связь осуществляется в направлении наибольшей вытянутости электронного облака. При этом наблюдается максимальный выигрыш в энергии при образовании связи, поскольку объем пространства, в котором происходит перекрывание электронных облаков, максимален. Это определяет направленность ковалентной связи.

Часто для образования нескольких σ -связей атом предоставляет электронные облака различных энергетических состояний, например, s и p . Практика показывает, что и в этом случае образуются равноценные связи. Причину объясняет *теория гибридизации*. Ее основные положения следующие.

1. При образовании химических связей с участием электронов различных состояний происходит их смешивание и образование гибридных облаков. *Гибридизация – это процесс перераспределения электронных плотностей близких по энергии орбиталей, который приводит к их полной равноценности.*

2. Гибридные орбитали имеют бóльшую вытянутость в одну сторону от ядра и распределение электронной плотности в атоме равномернее, чем у исходных (негибридных) орбиталей. В перекрывании с другими орбиталями принимают участие только вытянутые части гибридных облаков.

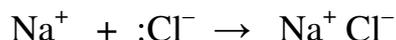
3. Энергия химической связи, образованной за счет гибридных электронных облаков, больше, чем за счет негибридных облаков из-за большей области перекрывания электронных облаков, а также более равномерного распределения связей в пространстве. Выигрыш в энергии имеется даже с учетом компенсации затрат энергии на образование гибридных орбиталей.

4. Гибридных орбиталей образуется столько же, сколько было исходных электронных орбиталей.

Типы гибридизации: sp – гибридизация (например, линейная молекула BeH_2), sp^2 – гибридизация (например, плоская треугольная молекула BF_3), sp^3 – гибридизация (например, объемный тетраэдр CH_4).

Ионная связь. Если элементы очень сильно различаются по электроотрицательности, то общая электронная пара может практически полностью переместиться в поле ядра атома, который обладает большей электроотрицательностью. При этом атом металла отдает электрон (превращается в положительно заряженный ион) атому неметалла, который при этом становится отрицательно заряженным ионом. Разноименно заряженные

ионы притягиваются за счет сил электростатического взаимодействия. Возникает ионная связь.



Свойства ионной связи. В отличие от ковалентной связи ионная связь не обладает насыщенностью и направленностью.

Ненаправленность ионной связи объясняется тем, что электрическое поле ионов обладает шаровой симметрией. Поэтому взаимодействие между ионами осуществляется в любом направлении одинаково.

Ненасыщаемость ионной связи определяется тем, что два разноименно заряженных иона, притянувшись друг к другу, сохраняют способность присоединять еще ионы.

Отсутствие у ионной связи направленности и насыщенности обуславливает склонность ионов к ассоциации, т.е. к соединению их друг с другом. Как следствие, все ионные соединения в твердом состоянии имеют не молекулярную решетку, а ионную кристаллическую решетку, в которой каждый ион одного знака окружен несколькими ионами противоположного знака. При этом все связи данного иона с соседними ионами равноценны, так что весь кристалл можно рассматривать как единую гигантскую молекулу.

Металлическая связь. Металлическая связь реализуется в металлах. Особенностью данного типа связи является то, что вследствие плотной упаковки атомов в металлах происходит сплошное перекрывание всех наружных орбиталей и возникает ситуация, когда валентные электроны могут достаточно легко перемещаться с одной орбитали на другую. При наложении электрического поля это происходит практически мгновенно, возникает так называемый «электронный ветер». Поэтому все металлы хорошо проводят электрический ток и являются проводниками I-го рода.

Надмолекулярный уровень организации вещества. Надмолекулярный уровень организации вещества – это промежуточная форма организации вещества между микро- и макроформами.

К надмолекулярным формам организации вещества относятся координационные соединения, макромолекулы, коллоидные частицы.

Микроформы организации вещества являются структурными элементами более высокого уровня организации вещества, которые носят название агрегатных состояний.

В зависимости от расстояний между частицами, от сил взаимодействия между ними вещество может находиться в трех состояниях: твердом, жидком и газообразном.

При достаточно низкой температуре вещество находится в *твердом состоянии*. Расстояние между частицами кристаллического вещества – порядка размера самих частиц. Средняя потенциальная энергия частиц боль-

ше их средней кинетической энергии. Движение частиц весьма ограничено. Силы, действующие между частицами, удерживают их вблизи равновесных состояний, поэтому вероятность пребывания частиц в этих местах максимальна. С этим связано наличие у кристаллов собственных форм и объема, а также большее сопротивление сдвигу.

В результате плавления кристаллов образуется *жидкость*. Жидкое вещество отличается от кристаллического тем, что не все частицы расположены на расстояниях того же порядка, что в кристаллах; часть их находится на значительно большем расстоянии. Средняя кинетическая энергия частиц примерно равна их потенциальной энергии.

Твердое и жидкое состояния часто называют конденсированным состоянием.

В результате испарения (кипения) жидкость переходит в *газообразное состояние*. В этом состоянии силы взаимодействия между частицами малы и они (частицы) находятся на расстояниях значительно превышающих их размеры. Частицы могут свободно перемещаться. Средняя кинетическая энергия частиц газа значительно больше их средней потенциальной энергии. По этому силы взаимодействия между ними недостаточны для удержания их друг возле друга.

Межмолекулярные взаимодействия. Когда вещество находится в газообразном состоянии, то силы взаимодействия между молекулами ничтожно малы. Иначе дело обстоит в конденсированном состоянии. Если вещество состоит из атомов и не является металлом, его частицы обычно связаны между собой ковалентной связью (алмаз, графит). Если вещество металл, то часть электронов его атомов становится общей для всех атомов. Эти электроны свободно передвигаются между атомами металлов, связывая их друг с другом. Если вещество имеет ионное строение (NaCl), то его ионы удерживаются силами электростатического притяжения.

В веществах с молекулярной структурой имеет место межмолекулярное взаимодействие. Оно имеет электрическую природу и отличается от химического взаимодействия тем, что проявляется на значительно больших расстояниях, характеризуется отсутствием насыщенности и небольшими энергиями ($< 15,0$ кДж/моль). Полярные молекулы взаимодействуют в результате *ориентационного* воздействия. Оно тем значительнее, чем больше абсолютное значение дипольного момента молекулы. Повышение температуры ослабляет это взаимодействие, т.к. тепловое движение разрушает ориентации молекул относительно друг друга. Притяжение молекул быстро уменьшается с увеличением расстояния между ними. Если молекулы вещества неполярные (Cl_2 , CO_2) то ориентационный эффект отсутствует. Самым слабым типом межмолекулярного взаимодействия является *дисперсионное*, обусловленное притяжением молекул за счет возникновения у них мгновенных диполей. Дисперсионное взаимодействие явля-

ется единственным между молекулами неполярных веществ и лежит в основе сжижения инертных газов, $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{CH}_4$ и т. д.

Так как межмолекулярные силы значительно слабее химических сил, то молекулярные кристаллы легкоплавки, характеризуются значительной летучестью, твердость их невелика. Особенно низки температуры плавления у тех веществ, молекулы которых неполярны.

Водородная связь. *Водородная связь – это взаимодействие между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомом другой или той же молекулы.* Эта связь впервые была установлена в 80-е годы XIX века М. А. Ильинским и Н.Н. Бекетовым.

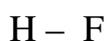
Водородная связь обусловлена смещением электронного облака от атома водорода к электроотрицательному атому, что обусловлено уникальными свойствами атома водорода в соединениях: во-первых, он обладает ничтожно малыми размерами; во-вторых, не имеет совсем электронного облака и поэтому не испытывает отталкивания от других атомов.

Энергия водородной связи тем больше, чем выше электроотрицательность атома, с которым связан водород ковалентно, и чем меньше размеры этого атома. Поэтому водородная связь *характерна прежде всего для водородных соединений фтора, кислорода, азота.*

Энергия водородной связи $\text{H}\dots\text{F} \approx 40$ кДж/моль; $\text{H}\dots\text{O} \approx 30$ кДж/моль; $\text{H}\dots\text{N} \approx 30$ кДж/моль. В водородную связь в определенной степени вносит вклад и донорно-акцепторное взаимодействие. Благодаря водородным связям молекулы объединяются в димеры и полимеры, а также сложные биомолекулы.

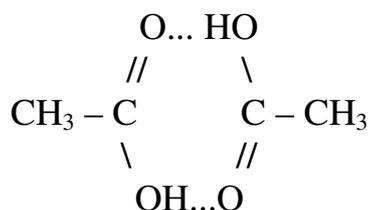
Примеры водородной связи.

а) H_2F_2 – слабая кислота (плавиковая кислота) – из-за образования водородной связи между молекулами:

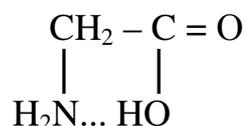


б) молекулы воды ассоциированы за счет реализации водородной связи. Это определяет уникальные свойства воды, в частности, что она при стандартных условиях является высококипящей жидкостью;

в) спирт этиловый, уксусная кислота ассоциированы в димеры:



Водородная связь может образоваться и между отдельными частями молекулы, например, между аминогруппами и карбонильными группами аминокислот в белках (водородная связь внутримолекулярная).



Ассоциация молекул приводит к повышению их температур кипения и изменению других свойств.

§ 4.2. Решение типовых задач

Задача 4.1. Вычислить разность относительных электроотрицательностей атомов для связей Н—О и О—Э в соединениях Э(ОН)₂, где Э = Mg, Ca или Sr, и определить: а) какая из связей, Н—О или О—Э характеризуется в каждой молекуле большей степенью ионности; б) каков характер диссоциации этих молекул в водном растворе?

Р е ш е н и е. По данным табл. 4.2 вычисляем разность электроотрицательностей для связей О—Э:

$$\Delta \text{ЭО} (\text{Mg}-\text{O}) = 3,5 - 1,2 = 2,3; \quad \Delta \text{ЭО} (\text{Ca}-\text{O}) = 3,5 - 1,04 = 2,46;$$

$$\Delta \text{ЭО} (\text{Sr}-\text{O}) = 3,5 - 0,99 = 2,51.$$

Разность электроотрицательностей для связи О—Н составляет 1,4.

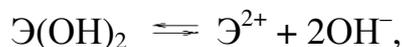
Таблица 4.2

Относительные электроотрицательности атомов (по Полингу)

| | | | | | | |
|------|------|-----|-----|------|-----|-----|
| Li | Be | B | C | N | O | F |
| 0,98 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,07 | 3,5 | 4,0 |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl |
| 0,93 | 1,2 | 1,6 | 1,9 | 2,2 | 2,6 | 3,0 |
| K | Ca | Ga | Ge | As | Se | Br |
| 0,91 | 1,04 | 1,8 | 2,0 | 2,1 | 2,5 | 2,8 |
| Rb | Sr | In | Sn | Sb | Te | I |
| 0,89 | 0,99 | 1,5 | 1,7 | 1,8 | 2,1 | 2,6 |

Таким образом: а) во всех рассмотренных молекулах связь Э—О более полярна, чем связь О—Н, т. е. характеризуется большей степенью ионности;

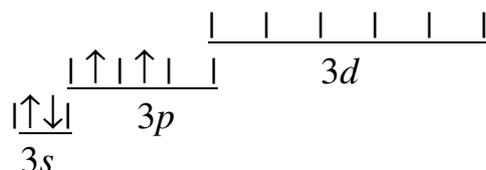
б) диссоциация на ионы в водных растворах будет осуществляться по наиболее ионной связи в соответствии со схемой:



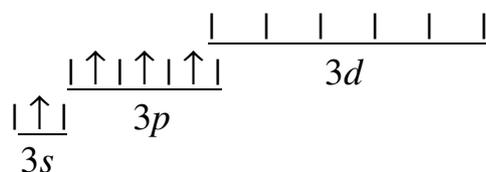
следовательно, все рассматриваемые соединения будут диссоциировать по типу оснований.

Пример 4.2. Объяснить механизм образования молекулы SiF_4 и иона SiF_6^{2-} . Может ли существовать ион CF_6^{2-} ?

Решение. Электронная конфигурация атома кремния — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Электронное строение его валентных орбиталей на последнем уровне в обычном (невозбужденном) состоянии может быть представлено по схеме:



В возбужденном состоянии (в соединениях) атом кремния переходит в состояние $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$ и строение его валентных орбиталей может быть представлено по схеме:



Четыре образовавшихся неспаренных электрона возбужденного атома кремния могут участвовать в образовании четырех ковалентных связей по обычному механизму с атомами фтора (у каждого из которых конфигурация — $1s^2 2s^2 2p^5$), имеющими по одному неспаренному электрону, с образованием молекулы SiF_4 .

Для образования иона SiF_6^{2-} к молекуле SiF_4 должны присоединиться два фторидных аниона F^- ($1s^2 2s^2 2p^6$), все валентные электроны у которых спарены. В этом случае связь осуществляется по донорно-акцепторному механизму за счет пары электронов каждого из фторид-ионов и двух вакантных $3d$ -орбиталей атома кремния.

Углерод ($1s^2 2s^2 2p^2$) может образовать, подобно кремнию, соединение CF_4 , но при этом валентные возможности углерода будут полностью исчерпаны (нет неспаренных электронов, неподеленных пар

электронов и вакантных орбиталей на валентном уровне). Ион CF_6^{2-} образоваться не может.

§ 4.3. Контрольные задачи

4.1. Какую химическую связь называют ковалентной? Чем можно объяснить направленность ковалентной связи? Как метод валентных связей (ВС) объясняет строение молекулы воды?

4.2. Какая ковалентная связь называется неполярной и какая полярной? Что служит количественной мерой полярности ковалентной связи? Составить электронные формулы строения молекул N_2 , H_2O , HI . Какие из них являются диполями?

4.3. Какой способ образования ковалентной связи называется донорно-акцепторным? Какие химические связи имеются в ионах BF_4^- и NH_4^+ ? Указать донор и акцептор.

4.4. Как метод валентных связей (ВС) объясняет линейное строение молекулы BeCl_2 и тетраэдрическое CH_4 ?

4.5. Какая ковалентная связь называется σ -связью и какая π -связью? Разобрать на примере строения молекулы азота.

4.6. Сколько неспаренных электронов имеет атом хлора в нормальном и возбужденном состояниях? Распределить эти электроны по квантовым ячейкам. Чему равна валентность хлора, обусловленная неспаренными электронами?

4.7. Распределить электроны атома серы по квантовым ячейкам. Сколько неспаренных электронов имеют ее атомы в нормальном и возбужденном состояниях? Чему равна валентность серы, обусловленная неспаренными электронами?

4.8. Что называется дипольным моментом? Какая из молекул: HCl , HBr или HI имеет наибольший дипольный момент? Почему? Составить электронную формулу строения молекулы NH_3 .

4.9. Какие кристаллические структуры называются ионными, атомными, молекулярными и металлическими? Кристаллы каких из веществ: алмаз, хлорид натрия, диоксид углерода, цинк – имеют указанные структуры?

4.10. Составить электронные формулы строения молекул Cl_2 ; H_2S ; CCl_4 . В каких молекулах ковалентная связь является полярной? Как метод валентных связей (ВС) объясняет угловое строение молекулы H_2S ?

4.11. Чем отличается структура кристаллов NaCl от структуры кристаллов натрия? Какой вид связи осуществляется в этих кристаллах?

4.12. Какая химическая связь называется водородной? Между молекулами каких веществ она образуется? Почему H_2O и HF , имея меньшую молекулярную массу, плавятся и кипят при более высоких температурах, чем аналогичные соединения H_2S и HCl ?

4.13. Какая химическая связь называется ионной? Каков механизм ее образования? Какие свойства ионной связи отличают ее от ковалентной? Привести два примера типичных ионных соединений. Написать уравнения превращения соответствующих ионов в нейтральные атомы.

4.14. Что понимают под степенью окисления и валентностью атома? Определить степень окисления и валентность атома углерода в соединениях: CH_4 ; CH_3OH ; HCOOH ; CO_2 ; CO .

4.15. Какие силы межмолекулярного взаимодействия называются ориентационными, индукционными и дисперсионными? Когда они возникают и какова природа этих сил?

4.16. Какая химическая связь называется координационной или донорно-акцепторной? Разобрать строение комплекса $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Указать донор и акцептор. Как метод валентных связей (ВС) объясняет тетраэдрическое строение этого иона?

4.17. Какие электроны атома бора участвуют в образовании ковалентных связей? Как метод валентных связей (ВС) объясняет симметричную треугольную форму молекулы BF_3 ?

4.18. Ион гидроксония H_3O^+ имеет донорно-акцепторную связь. Разобрать его строение, указать донор и акцептор. Как объясняется тетраэдрическая форма этого иона?

4.19. Написать электронные формулы следующих ионных соединений: фторид калия, оксид магния, хлорид кальция, сульфид натрия.

4.20. Написать электронные формулы соединений с ковалентной связью: хлор, метан, сероводород, формальдегид (метаналь).

4.21. Почему водородное соединение фосфора PH_3 менее прочное, чем водородное соединение азота NH_3 ?

4.22. Почему для атомов фосфора, серы и хлора максимальная валентность совпадает с номером группы, а для атомов азота, кислорода и фтора она меньше номера группы? Чему равна максимальная валентность атома азота? Привести пример.

4.23. Написать структурные формулы: а) ортофосфата, гидроортофосфата, дигидроортофосфата кальция; б) сульфата алюминия; в) гидрокарбоната меди.

4.24. У какого соединения температура плавления ниже: а) Br_2 или I_2 ; б) NaF или KF ; в) LiCl или CCl_4 ; г) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ или C_5H_{10} ; д) SiO_2 или CO_2 ; е) HF или HCl ?

4.25. Как метод молекулярных орбиталей объясняет парамагнитные свойства молекулы кислорода? Изобразить схему образования молекулы O_2 с помощью метода молекулярных орбиталей. Сколько электронов находится на связывающих и на разрыхляющих орбиталях? Определить кратность связи между атомами.

Глава 5

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

§ 5.1. Термохимические расчеты

Химическая реакция заключается в разрыве одних и образовании других связей, поэтому она сопровождается выделением или поглощением энергии.

Взаимные превращения различных видов энергии изучает термодинамика. *Химическая термодинамика изучает превращения энергии при химических реакциях и устанавливает законы этих превращений.*

В химических процессах в большинстве случаев изменение энергии происходит в виде теплоты (Q) или выполнения работы (W).

Объектом химической термодинамики является *термодинамическая система* – вещество или совокупность веществ, мысленно обособленные от окружающей среды.

Системы бывают *гомогенные* и *гетерогенные*. В гомогенных системах нет границы раздела фаз, примером гомогенной системы является водный раствор соли. В гетерогенных системах есть поверхность раздела фаз, например, гетерогенной системой является смесь глины с водой. Любая гомогенная система представляет собой одну сплошную фазу; гетерогенные системы содержат не менее двух фаз.

Переменные величины, определяющие состояние системы, называются *параметрами состояния*. Среди них температура (T), масса (m), объем (V), давление (p), состав системы. От параметров состояния зависят другие переменные – *функции состояния*, которые также определяют состояние системы. К ним относятся: *внутренняя энергия* (U), теплосодержание, или энтальпия (H), энтропия (S), свободная энергия Гиббса (G) и др.

Свойство параметра и функции состояния. Изменение любого параметра и любой функции состояния зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от того, каким способом осуществляется это изменение.

Если процессы перехода системы из одного состояния в другое происходят при постоянстве каких-либо параметров системы, то они называются:

- а) *изобарическими* ($p = \text{const}$);
- б) *изохорическими* ($V = \text{const}$);
- в) *изотермическими* ($T = \text{const}$);
- г) *изобарно-изотермическими* ($p = \text{const}, T = \text{const}$);
- д) *изохорно-изотермическими* ($V = \text{const}, T = \text{const}$) и т. д.

Внутренняя энергия. Основной функцией состояния любой системы является ее *внутренняя энергия* (U). Внутренняя энергия системы включает целый ряд различных видов энергии, присущих всем микрочастицам системы, в том числе энергию поступательного, вращательного и колебательного движения молекул, энергию связи между молекулами, энергию связи атомов в молекулах, энергию электронов, энергию связи электронов с ядром, энергию связи ядерных частиц в ядре и другие виды энергии.

Внутренняя энергия – это полная энергия системы без потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве и без кинетической энергии системы как целого. Абсолютное значение внутренней энергии веществ неизвестно, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Однако можно определить ее изменение ΔU при переходе системы из одного состояния в другое

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где U_2 и U_1 – внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях.

Если система теряет энергию $\Delta U < 0$, если получает, то $\Delta U > 0$.

Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является *функцией состояния*, т.е. ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс. Теплота и работа функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы.

Первый закон термодинамики. Энтальпия. Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает *первый закон термодинамики*, являющийся формой выражения закона сохранения энергии.

Теплота, поглощенная системой, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на работу системы над окружающей средой

$$Q = \Delta U + W.$$

При химических реакциях работа связана с расширением системы против сил внешнего давления в результате выделения газа в ходе химической реакции, т.е. $W = p\Delta V$, где p – внешнее давление, ΔV – изменение объема системы ($\Delta V = V_2 - V_1$). Так как большинство химических реакций проводят при постоянном давлении, то для изобарического процесса ($p = \text{const}$) теплота Q_p будет равна:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V;$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1);$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Сумму $U + pV$ обозначим через H , тогда $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$.

Сумма внутренней энергии и произведения объема на давление называется *энтальпией* системы (H). Как видно из последнего уравнения, в случае *изобарического процесса тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии системы в ходе реакции*. Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния системы, ее изменение (ΔH) определяется только начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое. Физический смысл энтальпии – теплосодержание системы, ΔH – изменение теплосодержания системы. ΔH измеряется в кДж/моль.

При *изохорическом* процессе ($V = \text{const}$) изменение объема не происходит и в работа $W = p\Delta V$ равна нулю. Тогда из первого закона термодинамики следует

$$Q_V = \Delta U.$$

Таким образом, *тепловой эффект реакции, протекающей без изменения объема системы (Q_V), соответствует изменению внутренней энергии системы*.

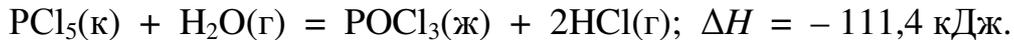
Термохимия. Поскольку в большинстве случаев химические реакции протекают при постоянном давлении, то тепловые эффекты реакций оценивают по изменению энтальпии. *Раздел термодинамики, который занимается изучением тепловых эффектов химических реакций и фазовых превращений, называется термохимией*.

Химические уравнения, в которых указаны численные значения тепловых эффектов, а также агрегатные состояния или модификации исходных веществ и продуктов реакции называются *термохимическими*. Тепловой эффект (ΔH) приводят обычно в правой части уравнения, отделяя его запятой или точкой с запятой. Приняты следующие сокращенные обозначения агрегатного состояния веществ: г – газообразное, ж – жидкое, т – твердое, к – кристаллическое, р – растворенное.

Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H < 0$) и теплота выделяется ($Q_p > 0$), называются *экзотермическими*. Реакции, протекающие с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$) и с поглощением теплоты ($Q_p < 0$) называются *эндотермическими*.

Пример. При взаимодействии кристаллов хлорида фосфора (V) с парами воды образуется жидкий оксохлорид фосфора (V) POCl_3 и хлороводород. Реакция сопровождается выделением 111,4 кДж теплоты. Написать термохимическое уравнение.

Р е ш е н и е. Если теплота в результате реакции выделяется, то реакция экзотермическая и $\Delta H < 0$. Термохимическое уравнение реакции имеет вид:

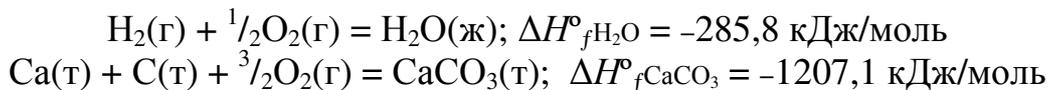


Для того, чтобы можно было сравнивать тепловые эффекты различных процессов, термохимические расчеты обычно относят к 1 моль вещества и стандартным условиям ($p = 101325 \text{ Па}$ и $T = 298 \text{ К}$). Стандартные тепловые эффекты принято обозначать ΔH°_{298} или ΔH° .

Тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ при стандартных условиях называется *стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества*. Ее обозначают $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ или ΔH°_f . Стандартные энтальпии образования определены для нескольких тысяч веществ и приведены в справочниках.

Следует отметить, что стандартные энтальпии образования простых веществ, находящихся в наиболее устойчивых аллотропных модификациях, равны нулю.

Примеры термохимических уравнений для стандартных энтальпий образования:



Закон Гесса. В основе термохимических расчетов лежит закон, открытый российским ученым Г.И. Гессом (1841): *тепловой эффект реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути реакции, т.е. от числа и характера промежуточных стадий*.

Особенно удобно использовать важнейшее следствие из закона Гесса: *тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов*:

$$\Delta H^\circ = \sum n_i \Delta H^\circ_{f \text{ прод.}} - \sum n_j \Delta H^\circ_{f \text{ исх. в-ва}},$$

где n_i и n_j – стехиометрические коэффициенты в правой и левой частях термохимического уравнения, соответственно.

Пример. Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением:



Вычислить тепловой эффект реакции, если известно, что стандартная энтальпия парообразования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ равна $+42,36 \text{ кДж/моль}$ и известны энтальпии образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г})$, $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ (см. приложение 8).

Р е ш е н и е. Для определения теплового эффекта реакции используем следствие из закона Гесса:

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{г}) + 3\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) - \Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}) - 3\Delta H_f^\circ \text{O}_2.$$

Энтальпию образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ находим из данных задачи:

$$\begin{aligned} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}) &= \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г}); \Delta H^\circ = +42,36 \text{ кДж.} \\ +42,36 &= \Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г}) - \Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}), \end{aligned}$$

откуда $\Delta H_f^\circ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}) = -235,31 - 42,36 = -277,67 \text{ кДж/моль.}$

Вычисляем тепловой эффект реакции:

$$\Delta H^\circ = 2(-393,51) + 3(-285,84) - (-277,67) - 3 \cdot 0 = -1366,87 \text{ кДж.}$$

§ 5.2. *Направление протекания химических процессов*

Второй закон термодинамики. Энтропия. Одним из главных вопросов химической термодинамики является вопрос о возможности самопроизвольного протекания реакции в определенном направлении.

Долгое время считали, что самопроизвольно могут протекать только те химические реакции, которые сопровождаются выделением теплоты (принцип Бертло). Причем, чем больше в результате реакции выделяется теплоты, тем большим сродством обладают реагирующие вещества и тем прочнее продукты реакции. Однако оказалось, что принципу Бертло противоречат некоторые факты. Самопроизвольно могут протекать реакции, сопровождающиеся и поглощением теплоты. Кроме того, многие реакции являются обратимыми. Реакция, идущая при данной температуре с выделением теплоты, при другой температуре может идти в обратном направлении, т. е. с поглощением теплоты. Здесь проявляется диалектический закон единства и борьбы противоположностей. С одной стороны, система стремится к упорядочению (агрегации), уменьшению энтальпии ($\Delta H < 0$), с другой стороны, система стремится к беспорядку (деагрегации). Первая тенденция растет с понижением температуры, а вторая растет с повышением температуры. Все это говорит о том, что изменение энтальпии не является единственным фактором, определяющим возможность протекания реакции.

Оказалось, что вторым фактором, влияющим на самопроизвольное протекание процесса, является тенденция к достижению наиболее вероятного состояния системы. Наблюдение природных явлений показывает, что чаще всего самопроизвольно происходит увеличение степени беспорядка в системе. Таким образом, *самопроизвольно протекают процессы, в кото-*

рых система из менее вероятного состояния переходит в более вероятное состояние (из более упорядоченного в менее упорядоченное) – это одна из формулировок второго закона термодинамики.

В термодинамике тенденцию к беспорядку характеризует величина, которую называют *энтропией* (S). *Энтропия отражает движение частиц вещества и является мерой неупорядоченности системы.* Она возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами. Возрастанием энтропии сопровождаются реакции, протекающие с увеличением числа газообразных молекул в системе. Процессы, связанные с упорядоченностью системы, ведут к уменьшению энтропии. К ним относятся: конденсация, кристаллизация, сжатие газов, упрочнение связей, полимеризация; реакции, идущие с уменьшением числа газообразных молекул.

Энтропия является функцией состояния, т.е. ее изменение (ΔS) зависит только от начального (S_1) и конечного (S_2) состояния системы и не зависит от пути процесса: $\Delta S = S_2 - S_1$. Таким образом, если $\Delta S > 0$ – беспорядок в системе возрастает, если $\Delta S < 0$ – система становится более упорядоченной. Другая формулировка второго закона термодинамики следующая: *в системе, где нет энергетических изменений ($\Delta H = 0$), самопроизвольно протекают процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии, т. е. когда $\Delta S > 0$.*

Примеры.

1. Если открыть баллон с газом, последний будет выходить из него самопроизвольно ($\Delta S > 0$); обратный процесс ($\Delta S < 0$) самопроизвольно происходить не будет.

2. Определить знак ΔS для реакции



В данной реакции происходит резкое увеличение объема (2 моль CH_4 против 1 моль C_2H_2 и 3 моль H_2), поэтому ΔS – положительно ($\Delta S > 0$).

Минимальное значение энтропии имеют идеально построенные кристаллы при абсолютном нуле $T \rightarrow 0$. С ростом температуры S возрастает ($\Delta S > 0$), т.к. возрастает интенсивность движения частиц и растет число способов их расположения.

Третий закон термодинамики. Энтропия, как некая величина меры хаотизации, всегда стремится к возрастанию. При полной упорядоченности системы значение энтропии может быть равно нулю. Степень упорядоченности возрастает с понижением температуры. В области абсолютного нуля энтропия также стремится к нулю. Математически третий закон термодинамики, который еще называют «тепловой смертью Вселенной», записывают так:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

Энтропия вещества в стандартном состоянии, отнесенная к 1 моль вещества, называется стандартной энтропией (S°). Величины стандартных энтропий различных веществ приводятся в справочниках.

Изменение энтропии реакции равно разности между суммой энтропий продуктов реакции и суммой энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S^\circ = \sum n_i S^\circ_{\text{прод.}} - \sum n_j S^\circ_{\text{исх. в-ва}},$$

где n_i и n_j – стехиометрические коэффициенты в правой и левой частях уравнения.

Так как энтропия растет с повышением температуры, то можно считать, что мера беспорядка $\approx T\Delta S$. Энтропия выражается в Дж/(моль·К).

Направленность процессов. Энергия Гиббса. Таким образом, самопроизвольному протеканию химических процессов способствует сочетание условий: $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$.

Функцией состояния, одновременно отражающей влияние на направление процесса обоих факторов, служит *энергия Гиббса* (G), связанная с энтальпией и энтропией соотношением:

$$G = H - TS.$$

Изменение энергии Гиббса для изобарно-изотермического процесса равно:

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

Величина G называется также *изобарно-изотермическим потенциалом*. Показано, что мерой химического средства или условием возможности самопроизвольного протекания реакции в выбранном направлении, является убыль энергии Гиббса. Если $\Delta G < 0$, процесс принципиально осуществим, если $\Delta G > 0$, процесс самопроизвольно проходить не может. Чем меньше ΔG , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от состояния равновесия, при котором $\Delta G = 0$ и $\Delta H = T\Delta S$.

Из соотношения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ видно, что самопроизвольно могут протекать и процессы, для которых $\Delta H > 0$ (эндотермические). Это возможно, когда $\Delta S > 0$, но $|T\Delta S| > |\Delta H|$, т.е. при высоких температурах, тогда $\Delta G < 0$. С другой стороны, экзотермические реакции ($\Delta H < 0$) самопроизвольно не протекают, если при $\Delta S < 0$ окажется, что $\Delta G > 0$. Реакция

осуществима при любых условиях, если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$. Реакция не идет ни при каких условиях, если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$.

Для расчетов используют *стандартные энергии Гиббса образования*, значения которых приводятся в справочниках. *Стандартной энергией Гиббса образования вещества называется изменение энергии Гиббса, которым сопровождается образование 1 моль вещества из простых веществ при стандартных условиях, обозначается ΔG°_f* . Стандартная энергия Гиббса образования наиболее устойчивой модификации простого вещества равна нулю.

Стандартное изменение энергии Гиббса реакции равно сумме стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta G^\circ = \sum n_i \Delta G^\circ_f \text{ прод.} - \sum n_j \Delta G^\circ_f \text{ исх. в-ва.}$$

Изменение энтальпии ΔH и изменение энергии Гиббса ΔG могут быть не только рассчитаны при помощи табличных данных, но и определены экспериментально.

ΔH определяется при проведении процесса в специальных приборах – калориметрах путем измерения теплового эффекта реакции.

ΔG определяется по уравнению $\Delta G = -2,3RT \lg K_p$, где K_p – константа равновесия, устанавливается путем определения равновесных концентраций, участвующих в реакции веществ; R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(град · моль)).

Заключение о возможности самопроизвольного прохождения процесса не означает, что в действительности процесс будет обязательно протекать. При исследовании возможности осуществления процесса, кроме термодинамических данных, необходимо учитывать и кинетические факторы и искать способы ускорения или замедления реакции.

§ 5.3. Решение типовых задач

При решении задач следует использовать термодинамические характеристики веществ, приведенные в табл. 8 приложения.

Задача 5.1. Написать термохимическое уравнение реакции сгорания толуола ($\Delta H^\circ_{\text{сгор.}} = -3910,3$ кДж/моль). По написанному уравнению вычислить стандартную теплоту образования толуола.

Р е ш е н и е. Записываем термохимическое уравнение



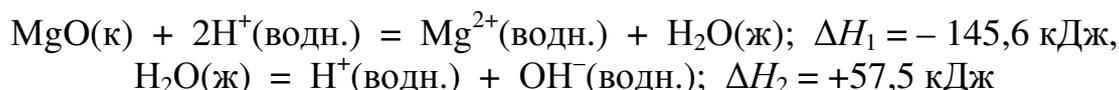
Согласно следствию из закона Гесса

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}_{\text{х.р.}} &= 7\Delta H^{\circ}_f \text{CO}_2 + 4\Delta H^{\circ}_f \text{H}_2\text{O} - \Delta H^{\circ}_f \text{C}_7\text{H}_8; \\ -3910,3 &= 7(-393,5) + 4(-285,8) - \Delta H^{\circ}_f \text{C}_7\text{H}_8.\end{aligned}$$

Откуда

$$\Delta H^{\circ}_f \text{C}_7\text{H}_8 = -3897,7 + 3910,3 = +12,6 \text{ кДж/моль.}$$

Задача 5.2. Исходя из значений тепловых эффектов реакций



вычислить значение теплового эффекта для реакции растворения оксида магния в воде:



Р е ш е н и е. На основании закона Гесса термохимические уравнения можно складывать, вычитать и умножать на численные множители. Сложив первое уравнение с удвоенным вторым уравнением, получим термохимическое уравнение интересующей нас реакции, для которой

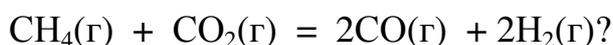
$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + 2\Delta H_2,$$

откуда $\Delta H_3 = -145,6 + 2 \cdot 57,5 = -30,6 \text{ кДж}$.

Задача 5.3. Что имеет большую энтропию: 1 моль кристаллического вещества или 1 моль его паров при той же температуре?

Р е ш е н и е. Энтропия есть мера неупорядоченности состояния вещества. В кристалле частицы (атомы, ионы) имеют упорядоченное расположение и могут находиться лишь в некоторых точках пространства, а для газа таких ограничений нет. Один моль газа имеет гораздо больший объем, чем один моль кристалла, и возможность хаотичного движения молекул в газе больше. А так как энтропию можно рассматривать как количественную меру хаотичности атомно-молекулярной структуры вещества, то энтропия моля паров вещества больше энтропии моля его кристаллов при одинаковой температуре.

Задача 5.4. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе:



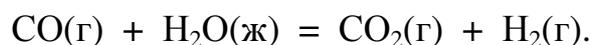
Р е ш е н и е. Для ответа на вопрос следует вычислить изменение энергии Гиббса прямой реакции с использованием данных табл. 8 приложения.

$$\Delta G^\circ = 2\Delta G_f^\circ \text{CO}(\text{г}) + 2\Delta G_f^\circ \text{H}_2(\text{г}) - \Delta G_f^\circ \text{CH}_4(\text{г}) - \Delta G_f^\circ \text{CO}_2(\text{г}),$$

$$\Delta G^\circ = 2(-137,27) + 2 \cdot 0 - (-50,79) - (-394,38) = +170,63 \text{ кДж.}$$

Таким образом, $\Delta G^\circ > 0$, что указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямой реакции в стандартных условиях.

Задача 5.5. На основании стандартных теплот образования и стандартных энтропий веществ вычислить ΔG° реакции, протекающей по уравнению:



Р е ш е н и е. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{г}) + \Delta H_f^\circ \text{H}_2(\text{г}) - \Delta H_f^\circ \text{CO}(\text{г}) - \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{ж}),$$

$$\Delta H^\circ = -393,51 + 0 - (-110,52) - (-285,84) = +2,85 \text{ кДж.}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ \text{CO}_2(\text{г}) + S^\circ \text{H}_2(\text{г}) - S^\circ \text{CO}(\text{г}) - S^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{ж}),$$

$$\Delta S^\circ = 213,65 + 130,59 - 197,91 - 69,94 = +76,39 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

$$\Delta G^\circ = +2,85 \cdot 10^3 - 298 \cdot 0,07639 = -19910 \text{ Дж} = -19,91 \text{ кДж.}$$

Задача 5.6. Восстановление Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии реакции $\Delta S^\circ = 0,1387 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)}$? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

Р е ш е н и е. Вычисляем ΔG° реакции:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = +96,61 - 298 \cdot 0,1387 = +55,28 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta G^\circ > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия).

Найдем температуру, при которой $\Delta G = 0$:

$$\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ; T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 96,61 / 0,1387 = 696,5 \text{ К.}$$

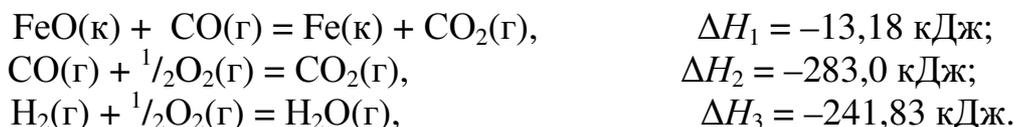
Следовательно, при температуре $\approx 696,5$ К начнется реакция восстановления Fe_2O_3 . Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

§ 5.4. Контрольные задачи

5.1. Вычислить тепловой эффект реакции восстановления одного моля Fe_2O_3 металлическим алюминием.

5.2. Газообразный этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ можно получить при взаимодействии этилена $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$ и водяных паров. Написать термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект.

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



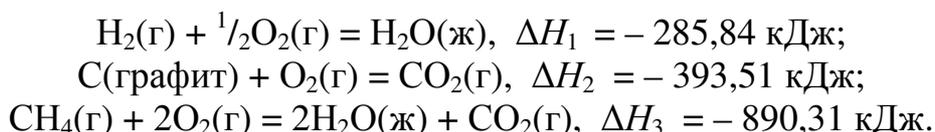
5.4. При взаимодействии газообразных сероводорода и диоксида углерода образуются пары воды и сероуглерода $\text{CS}_2(\text{г})$. Написать термохимическое уравнение этой реакции и вычислить ее тепловой эффект.

5.5. Написать термохимическое уравнение реакции образования одного моля метана $\text{CH}_4(\text{г})$ из оксида углерода $\text{CO}(\text{г})$ и водорода. Сколько теплоты выделится в результате этой реакции?

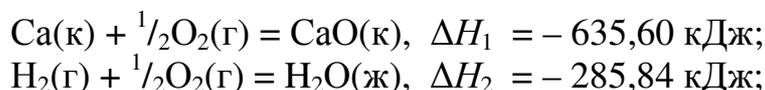
5.6. При взаимодействии газообразных метана и сероводорода образуются сероуглерод $\text{CS}_2(\text{г})$ и водород. Написать термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект.

5.7. Кристаллический хлорид аммония образуется при взаимодействии газообразных аммиака и хлорида водорода. Написать термохимическое уравнение этой реакции. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 10 л аммиака в пересчете на нормальные условия?

5.8. Вычислить теплоту образования метана, исходя из следующих термохимических уравнений:



5.9. Вычислите теплоту образования гидроксида кальция, исходя из следующих термохимических уравнений:





5.10. Тепловой эффект реакции сгорания жидкого бензола с образованием паров воды и диоксида углерода равен $-3135,58$ кДж. Составить термохимическое уравнение этой реакции и вычислить теплоту образования $\text{C}_6\text{H}_6\text{(ж)}$.

5.11. При взаимодействии трех молей оксида азота $\text{N}_2\text{O(г)}$ с аммиаком образуются азот и пары воды. Тепловой эффект данной реакции равен $-877,76$ кДж. Написать термохимическое уравнение этой реакции и вычислить теплоту образования $\text{N}_2\text{O(г)}$.

5.12. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и монооксид азота NO(г) . Написать термохимическое уравнение этой реакции и вычислить ее тепловой эффект в расчете на один моль $\text{NH}_3\text{(г)}$.

5.13. Реакция горения метилового спирта выражается термохимическим уравнением



Вычислить тепловой эффект этой реакции, если известно, что мольная теплота парообразования $\text{CH}_3\text{OH(ж)}$ равна $+37,4$ кДж/моль.

5.14. Написать термохимическое уравнение реакции горения одного моля этилового спирта, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислить теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(ж)}$, если известно, что при сгорании $11,5$ г его выделилось $308,71$ кДж теплоты.

5.15. Реакция горения бензола выражается термохимическим уравнением



Вычислить тепловой эффект этой реакции, если известно, что мольная теплота парообразования бензола равна $+33,9$ кДж/моль.

5.16. Написать термохимическое уравнение реакции горения одного моля этана $\text{C}_2\text{H}_6\text{(г)}$, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 м^3 этана в пересчете на нормальные условия?

5.17. Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением



Вычислить теплоту образования $\text{NH}_3\text{(г)}$.

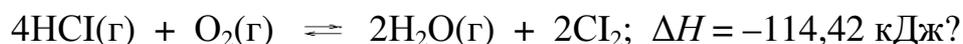
5.18. Теплота растворения безводного хлорида стронция SrCl_2 равна $-47,70$ кДж/моль, а теплота растворения кристаллогидрата $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ равна $+30,96$ кДж/моль. Вычислить теплоту гидратации SrCl_2 .

5.19. Теплоты растворения сульфата меди CuSO_4 и медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ соответственно равны $-66,11$ кДж/моль и $+11,72$ кДж/моль. Вычислить теплоту гидратации CuSO_4 .

5.20. При получении одного моля эквивалентов гидроксида кальция из $\text{CaO}(\text{к})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ выделяется $32,53$ кДж теплоты. Написать термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования оксида кальция.

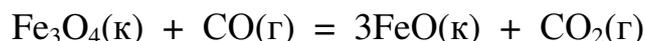
5.21. Теплоты образования ΔH_f° оксида азота(II) и оксида азота(IV) соответственно равны $+90,37$ и $+33,85$ кДж/моль. Определить ΔS° и ΔG_f° для реакций получения NO и NO_2 из простых веществ. Можно ли получить эти оксиды при стандартных условиях? Какой из оксидов образуется при высокой температуре? Почему?

5.22. При какой температуре наступит равновесие в системе



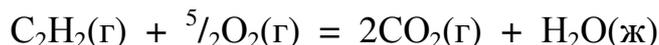
Что в этой системе является более сильным окислителем: хлор или кислород и при каких температурах?

5.23. Восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода идет по уравнению



Вычислить ΔG° и сделать вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. Чему равно ΔS° в этом процессе?

5.24. Реакция горения ацетилена протекает по уравнению



Вычислить ΔG° и ΔS° и объяснить уменьшение энтропии в результате этой реакции.

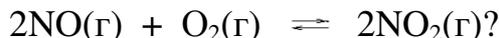
5.25. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах: а) воды в пар; б) графита в алмаз. Почему? Вычислить ΔS° для каждого превращения. Сделать вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях.

5.26. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция, протекающая по уравнению



Зная тепловой эффект реакции и стандартные энтропии соответствующих веществ, определить ΔG° этой реакции.

5.27. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе



Ответ мотивировать, вычислив ΔG° прямой реакции.

5.28. Исходя из значений стандартных теплот образования и стандартных энтропий соответствующих веществ, вычислить ΔG° реакции, протекающей по уравнению

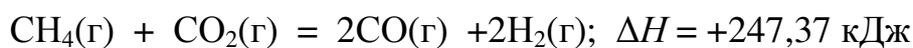


Может ли эта реакция при стандартных условиях идти самопроизвольно?

5.29. При какой температуре наступит равновесие системы

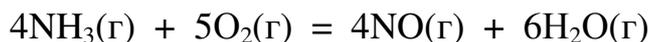


5.30. Эндотермическая реакция взаимодействия метана с диоксидом углерода протекает по уравнению



При какой температуре начнется эта реакция?

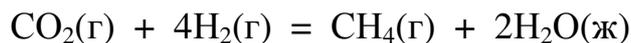
5.31. Определить ΔG° реакции, протекающей по уравнению



Вычисления сделать на основании стандартных энтальпий образования и стандартных энтропий соответствующих веществ.

Возможна ли эта реакция в стандартных условиях?

5.32. На основании стандартных энтальпий образования и стандартных энтропий соответствующих веществ вычислить ΔG° реакции, протекающей по уравнению

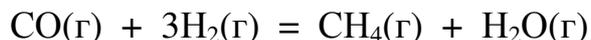


Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

5.33. Вычислить изменение энтропии в результате реакции образования аммиака из азота и водорода. При расчете можно исходить из S° соответствующих газов, так как ΔS с изменением температуры изменяется незначительно. Чем можно объяснить отрицательное значение ΔS ?

5.34. Какие из карбонатов: BeCO_3 , CaCO_3 или BaCO_3 – можно получить по реакции взаимодействия соответствующих оксидов с CO_2 ? Какая реакция идет наиболее энергично? Вывод сделать, вычислив ΔG° реакций.

5.35. На основании стандартных энтальпий образования и стандартных энтропий соответствующих веществ вычислить ΔG° реакции, протекающей по уравнению



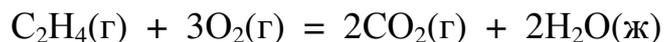
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

5.36. Образование сероводорода из простых веществ протекает по уравнению



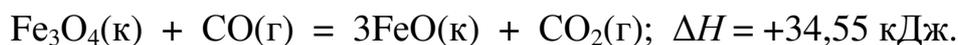
Исходя из значений S° соответствующих веществ, определить ΔS° и ΔG° для этой реакции.

5.37. На основании стандартных теплот образования и стандартных энтропий соответствующих веществ вычислить ΔG° реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

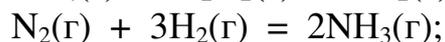
5.38. Определить, при какой температуре начнется реакция восстановления Fe_3O_4 , протекающая по уравнению



5.39. Вычислить, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению



5.40. Вычислить изменение энтропии для реакций, протекающих по уравнениям



Объяснить величину и знак ΔS° для данных реакций.

Глава 6

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Одна из основных задач химии – установить зависимость между строением, энергетическими характеристиками химических связей и реакционной способностью веществ, изучить влияние различных факторов на скорость и механизм химических реакций с целью управления ими.

О принципиальной возможности (осуществимости) процесса судят по величине изменения изобарно-изотермического потенциала. Однако величина ΔG ничего не говорит о скорости процесса и его механизме.

Пример. Реакция



проходит очень быстро при комнатной температуре, а реакция



характеризующаяся значительно большим уменьшением ΔG в обычных условиях практически не идет, а в присутствии катализатора или при $t = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ процесс протекает мгновенно со взрывом.

Таким образом, для полного описания химической реакции необходимо знать также закономерности ее протекания во времени, т.е. ее скорость и детальный механизм. Скорость и механизм химических реакций изучает *химическая кинетика*.

Изучение скоростей химических реакций позволяет выяснить истинный механизм процесса. Это создает перспективы для нахождения путей управления химическим процессом, т.е. его скоростью и направлением.

§ 6.1. Скорость химических реакций

Понятие скорости химической реакции. Реакции могут быть *гомогенными* и *гетерогенными*.

Гомогенной реакцией называется реакция, протекающая в однородной среде (в одной фазе). Например, реакция образования аммиака из азота и водорода $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г})$ – гомогенная реакция, так как все компоненты системы являются газообразными веществами.

Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз, например твердой и жидкой, твердой и газообразной. Примером гетерогенной реакции является взаимодействие оксида кальция (твердое вещество) с водой $\text{CaO}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{р})$.

Скоростью химической реакции называется число элементарных актов взаимодействия, происходящих в единицу времени в единице объема (гомогенная реакция) или на единице поверхности раздела фаз (гетерогенная реакция). Скорость реакции обычно характеризуется изменением концентрации какого-либо из исходных или конечных продуктов реакции в единицу времени и чаще всего ее выражают в моль·л⁻¹·с⁻¹. О скорости реакции можно судить по изменению какого-либо свойства системы, зависящего от концентрации: окраски, давления, электропроводности и т.д.

Среднюю скорость реакции \bar{v} в интервале времени t_1 и t_2 можно выразить уравнением

$$\bar{v} = (c_2 - c_1)/(t_2 - t_1) = -\Delta c/\Delta t,$$

где c_2 и c_1 – концентрации исходного вещества в моменты времени t_2 и t_1 или продуктов реакции (в этом случае ставится знак плюс).

В ходе реакции концентрации исходных веществ непрерывно убывают, а продуктов реакции – возрастают и поэтому скорость реакции изменяется во времени. Поэтому важно знать скорость реакции в данный момент времени – *мгновенную скорость* (производная значения концентрации по времени):

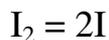
$$v = \pm \frac{dc}{dt}.$$

Скорость химических реакций *зависит от природы* реагирующих веществ и *условий* проведения реакции (концентрации, давления, температуры, катализатора).

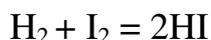
Влияние природы реагирующих веществ на скорость химической реакции. Природа реагирующих веществ определяет молекулярность реакции, механизм химической реакции, энергию активации.

Молекулярность реакции определяется числом молекул, принимающих участие в элементарном акте.

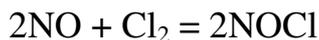
Если в элементарном акте участвует одна молекула, то такие реакции называются *одномолекулярными* или *мономолекулярными*. Например:



Бимолекулярные (двухмолекулярные) – это такие реакции, элементарный акт в которых осуществляется при столкновении двух молекул. Например:



Трехмолекулярные реакции – это реакции, в элементарном акте которых принимают участие три молекулы. Например:



Вероятность одновременного соударения большого числа молекул очень мала. Поэтому даже трехмолекулярные реакции очень редки, а четырехмолекулярные неизвестны. Отсюда следует, что стехиометрические уравнения в большинстве случаев не характеризует молекулярность и механизм реакции. Большинство реакций состоят из ряда простых элементарных стадий, которые протекают по одному из указанных типов. Даже реакции с относительно простым стехиометрическим соотношением протекают по более сложному пути, чем это можно было бы заключить по уравнению. Например, реакция $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ идет по цепному механизму и к двухмолекулярным не относится. Наличие в уравнении химической реакции больших стехиометрических коэффициентов однозначно указывает на сложный многостадийный механизм реакции, например:



Энергия активации. Чтобы совершился элементарный акт химического взаимодействия, реагирующие частицы должны столкнуться друг с другом. Однако не каждое столкновение частиц приводит к химическому взаимодействию. Это происходит в том случае, когда частицы приближаются на расстояние, при котором возможно перераспределение электронной плотности и возникновение новых химических связей.

Установлено, что реакция проходит между молекулами, обладающими избыточной энергией по сравнению со средней энергией молекул. Столкновения, приводящие к реакции, называются эффективными.

Избыточное количество энергии по сравнению со средней величиной, необходимое для вступления молекул в реакцию, называется энергией активации E_a . Графически энергия активации химической реакции представлена на рис. 6.1. Химическую реакцию можно представить как переход системы из начального состояния 1 в состояние 2 с тепловым эффектом ΔH . В состоянии 1 взаимодействие между молекулами отсутствует. При воздействии стимулирующих факторов (например, повышение температуры) молекулы сближаются, происходит разрушение первоначальных связей, на что расходуется энергия, которая увеличивается до точки образования *активированного комплекса* AK^* – неустойчивое промежуточное состояние, которое в условиях реакции распадается с выделением продуктов реакции, переходя в состояние 2. E_1^* – энергия, которая необходима для перехода из состояния 1 (исходное состояние) в состояние 2 (продукты реакции). Обратный переход возможен, т.е. от 2 состояния в 1 состояние при затрате энергии E_2^* . Разность между E_1^* и E_2^* представляет изменение энтальпии ΔH .

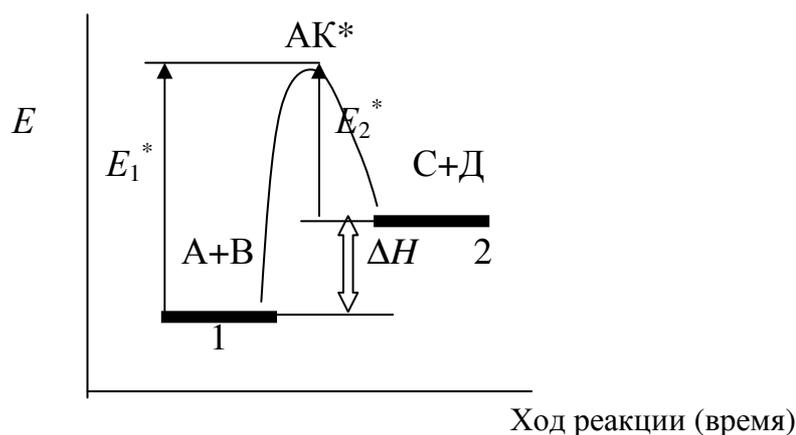


Рис. 6.1. Энергетическая схема реакции $A + B = C + D$: 1 – начальное состояние (исходные вещества $A+B$), 2 – конечное состояние (продукты реакции $C+D$); AK^* – активированный комплекс; E_1^* и E_2^* – энергии активации прямой и обратной реакции; ΔH – изменение энтальпии реакции

Из рис. 6.1 видно, что энергия активации – это барьер, отделяющий активированный комплекс от исходных веществ, который также называется *энергетическим барьером*. Т. е. смысл энергии активации заключается в энергетическом барьере, который надо преодолеть, чтобы реакция произошла.

Пример. Реакция образования йодида водорода из водорода и йода идет по уравнению



Рассматриваемая реакция протекает так: активные молекулы H_2 и I_2 при столкновении объединяются в активированный комплекс $H_2 \dots I_2$. В этом комплексе новые связи $H-I$ начинают образовываться одновременно с разрывом связей $H-H$ и $I-I$.

Энергия активации реакции через образование активированного комплекса меньше, чем через полный разрыв связей вступающих в реакцию молекул. Так, для данного примера затраты энергии через полный разрыв связей в молекулах H_2 и I_2 равны 560 кДж, а через образование активированного комплекса $H_2 \dots I_2$ равны 168 кДж. Поэтому подавляющее число реакций идет через активированный комплекс. Следовательно, энергия активации – это энергия, необходимая для перехода реагирующих веществ до состояния активированного комплекса.

Кроме энергии активации, важным условием осуществления реакций является геометрическое соответствие взаимодействующих веществ молекул, площадь их соприкосновения.

Природа реагирующих веществ определяет *механизм химических реакций* и, соответственно, энергию активации и скорость реакции. Наиболее часто встречаются следующие механизмы химических реакций.

1. *Простые реакции*, т.е. реакции, которые проходят через образование активированного комплекса. Энергия активации таких реакций составляет $E_a = 300 - 500$ кДж/моль.

2. *Ионные реакции* – реакции, которые проходят между противоположно заряженными ионами. Из-за отсутствия сил отталкивания эти реакции идут практически мгновенно, а энергия активации их мала и составляет $E_a = 0 - 40$ кДж.

3. *Радикальные и цепные реакции*, которые идут с участием активных частиц – свободных радикалов.

Радикалами называются валентно ненасыщенные частицы (осколки) молекул, например Cl^\bullet . Сущность цепных реакций состоит в том, что одна активная молекула может активизировать большое количество молекул, в результате чего образуется цепь, превращений, а встреча активных молекул (радикалов) приводит к обрыву цепи.

В *цепной* реакции различают три стадии:

1) зарождение цепи, т.е. возникновение активных центров (радикалов), способствующих началу реакции;

2) развитие цепи, т.е. продолжение начатой реакции с образованием продуктов реакции;

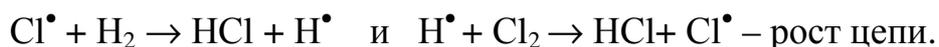
3) прекращение реакции (обрыв цепи), когда активные центры инактивируются (перестают быть активными).

Источниками активных центров являются радикалы. Радикалы возникают, например, при поглощении молекулой кванта энергии. При этом молекула переходит в возбужденное состояние и, обладая избытком энергии, является неустойчивой и распадается на атомы.

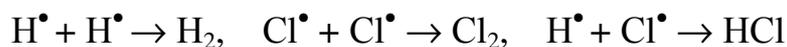
Например, молекула Cl_2 , захватывая квант энергии, распадается на радикалы (свободные атомы):



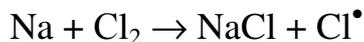
Атом хлора, столкнувшись с молекулой водорода, образует HCl и H^\bullet , который, взаимодействуя с Cl_2 , дает HCl и Cl^\bullet :



В результате взаимодействия радикалов на стенках сосуда или на инертных молекулах может произойти обрыв цепи:



Зарождение цепи может произойти не только под действием света, но и под действием других факторов (например, радиоактивного излучения), а также при введении в реакционную смесь небольшого количества других веществ, например, натрия в смесь H_2 и Cl_2 , где происходит реакция



Возникающие под действием различных причин цепи бывают неразветвленными и разветвленными. Неразветвленные цепи образуются в том случае, когда в результате одного элементарного акта каждый исчезающий активный центр (атом или радикал) вызывает появление лишь одного нового активного центра. Разветвленные цепи образуются в том случае, когда на каждый исчезающий активный центр возникают два и более активных центра. Примером неразветвленной цепи является цепная реакция получения хлористого водорода из H_2 и Cl_2 , реакция хлорирования углеводов, а примером разветвленных цепных реакций – горение углеводов, взаимодействие водорода с кислородом и др.

Цепные реакции характеризуются *длиной цепи* – числом циклов реакции от начала ее зарождения до обрыва. Например, в реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ на каждый поглощенный квант образуется 100 тысяч молекул HCl , т.е. происходит 100 тысяч элементарных реакций, что и составляет ее длину. Длина цепи уменьшается в присутствии ингибиторов – веществ, которые уменьшают количество реакционноспособных частиц. Например, присутствие кислорода в смеси $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ препятствует образованию HCl . Это вызвано тем, что кислород образует неустойчивые соединения со свободными атомами (или радикалами). В данном случае образуются радикалы по схеме: $\text{O}_2 + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$, которые легко дезактивируются на стенках сосуда. Процесс окислительной порчи жиров – цепной механизм с образованием разветвленных цепей. Для уменьшения скорости порчи (прогоркания) жиров в них в процессе производства добавляются ингибиторы – антиоксиданты, которые взаимодействуют с радикалами и вызывают обрыв цепи.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов. Скорость гомогенных реакций зависит от числа реагирующих частиц в единицу времени в единице объема. Вероятность одновременного соударения взаимодействующих веществ, в свою очередь, зависит от концентрации: она пропорциональна концентрации реагирующих веществ. Эта закономерность отражается *законом действующих масс* (Гульдберга и Вааге), который является основным законом химической кинетики: *при постоянной температуре скорость элементарной реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причем концентрация каждого вещества возводится в степень, равную его стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции.*

Так, для гомогенных реакций:



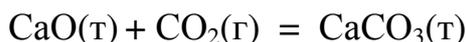
закон действующих масс математически соответственно выражается уравнениями:

$$\text{а) } v = k \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2} \quad \text{и} \quad \text{б) } v = k \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{Cl}_2},$$

где k – константа скорости реакции.

Для газообразных веществ увеличение давления приводит к тому же эффекту, что и увеличение концентрации.

Для гетерогенных систем закон действующих масс не учитывает концентрацию твердого вещества (системы: газ – твердое вещество; жидкость – твердое вещество) или жидкости (системы: газ–жидкость), так как она постоянна. Например, для реакции



закон действующих масс выражается уравнением $v = k \cdot c_{\text{O}_2}$.

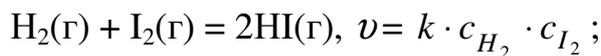
Уравнение, отражающее зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ называется *кинетическим уравнением*. Кинетическое уравнение отражает *порядок реакции*.

Порядком реакции называется величина, равная сумме показателей степени при концентрации реагентов в кинетическом уравнении. В качестве примеров реакций различного порядка можно привести следующие реакции:

реакция первого порядка – разложение пероксида водорода



реакция второго порядка – взаимодействие водорода и паров йода



реакция третьего порядка – реакция взаимодействия хлора и оксида азота (II)



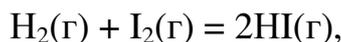
Реакции третьего порядка очень редки. Чаще встречаются реакции первого и второго порядка; порядок реакции бывает и дробным, например, $v = k \cdot c_{\text{A}}^{0,5} \cdot c_{\text{B}}^{2,4}$, здесь порядок реакции по веществу А равен 0,5, а по веще-

ству V составляет 2,4. Для сложных реакций, например, $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, кинетическое уравнение $v = k \cdot c_{N_2} \cdot c_{H_2}^3$ является формальным и не отражает порядок реакции. Такие реакции обычно идут в несколько стадий и *скорость всей реакции определяется скоростью самой медленной стадии*, эта стадия может быть реакцией первого или второго порядка.

Коэффициент пропорциональности k в кинетическом уравнении реакции называется *константой скорости* химической реакции. *Физический смысл константы* – это скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице (например, 1 моль/л). Константа скорости не зависит от концентрации реагирующих веществ, но зависит от природы реагентов, температуры, присутствия катализатора.

Влияние давления на скорость химической реакции. Давление оказывает влияние на скорость реакции, если в ней участвуют газообразные вещества. Изменение давления производится путем изменения объема системы, в конечном итоге изменяется концентрация газов.

Пример. Во сколько раз изменится скорость реакции



если в системе давление увеличить в два раза?

Р е ш е н и е. Первоначальная скорость реакции $v_1 = k \cdot c_{H_2} \cdot c_{I_2}$. Уменьшаем в два раза объем, тогда концентрация в два раза увеличивается и конечная скорость реакции составит $v_2 = k \cdot (2c_{H_2}) \cdot (2c_{I_2})$. Отношение скоростей равно

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cdot (2c_{H_2}) \cdot (2c_{I_2})}{k \cdot c_{H_2} \cdot c_{I_2}} = 4.$$

Таким образом, скорость реакции увеличится в четыре раза.

Зависимость скорости химической реакции от температуры. С увеличением температуры скорость химических реакций возрастает.

Зависимость скорости реакции от температуры приближенно подчиняется эмпирическому *правилу Вант-Гоффа*: *при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость гомогенной химической реакции возрастает в 2–4 раза, а гетерогенной – в 1,2 – 2 раза*:

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

где v_2 и v_1 – скорости реакции при температурах T_2 и T_1 ;

γ – температурный коэффициент реакции, число показывающее, во сколько раз изменится скорость реакции при изменении температуры на 10° .

Правило Вант-Гоффа является приближенным и применимо при не очень значительно изменяющихся температурах.

Более точно зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где k – константа скорости реакции;
 k_0 – предэкспоненциальный множитель;
 e – основание натурального логарифма;
 E_a – энергия активации;
 R – универсальная газовая постоянная.

Влияние температуры на скорость реакции заключается в том, что при повышении температуры возрастает кинетическая энергия молекул и, как следствие, число активных (результатирующих) столкновений.

Влияние катализатора на скорость реакции. Катализатор – вещество, изменяющее скорость химической реакции и остающееся после нее химически неизменным. Механизм катализа заключается в том, что катализатор изменяет энергию активации реакции, образуя активированный комплекс с одним из реагирующих веществ, который легко вступает во взаимодействие с другим реагирующим веществом. В результате образуется продукт реакции, и катализатор выделяется в том же количестве.

Существует положительный и отрицательный катализ. Вещества замедляющие скорость реакции называются *ингибиторами*.

Катализ бывает гомогенный и гетерогенный.

Гомогенный катализ – катализатор и реагирующие вещества имеют одно агрегатное состояние. Примером гомогенного катализа является нитрозный способ получения серной кислоты.

Гетерогенный катализ – катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах. Очень часто катализатор – твердое вещество. В этих реакциях процессы протекают на поверхности катализатора.

Примером может служить контактный способ получения серной кислоты, т.е. окисление SO_2 в SO_3 в присутствии катализатора оксида ванадия V_2O_5 .

Другой пример – получение аммиака по реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ в присутствии катализатора – металлического железа с активаторами K_2O и Al_2O_3 или Pt.

В соответствии с современными представлениями при гетерогенном катализе происходит активированная адсорбция. Частицы поверхности

твёрдого тела имеют избыточную поверхностную энергию. Частицы, расположенные в вершинах кристаллической решетки, обладают наибольшей энергией и их называют активными центрами; меньшей энергией обладают частицы, расположенные на ребрах кристаллической решетки, еще меньшей – частицы, находящиеся на поверхностных впадинах. Активные центры катализатора притягивают молекулы реагирующих веществ. Под действием активных центров электронная оболочка реагирующих веществ деформируется. Это приводит к образованию непрочных промежуточных соединений катализатора с исходными веществами (поверхностные соединения), которые в условиях данного процесса распадаются с образованием продуктов реакции. В гетерогенном катализе катализатор снижает энергию активации процесса. Например, энергия активации для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2$ без катализатора равна 168 кДж, а в присутствии катализатора (платины) она равна 58 кДж, т.е. она снижается на 110 кДж.

§ 6.2. Химическое равновесие

Большинство химических процессов, происходящих в природе, являются обратимыми процессами. Для обратимых процессов в определенный момент наступает **химическое равновесие**, при котором скорость прямой реакции $v_{\text{пр}}$ равняется скорости обратной реакции $v_{\text{обр}}$, т.е. $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$.

Состояние химического равновесия для обратимых процессов количественно характеризуется **константой равновесия**. Так, для обратимой реакции, которую в общем виде можно записать как



согласно закону действующих масс скорости прямой и обратной реакции соответственно запишутся следующим образом:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot c_A^a \cdot c_B^b \quad \text{и} \quad v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \cdot c_C^c \cdot c_D^d.$$

В состоянии равновесия $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$, т. е.

$$k_{\text{пр}} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_{\text{обр}} \cdot [C]^c \cdot [D]^d,$$

где c – текущие (неравновесные) концентрации компонентов системы; $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные концентрации.

Это уравнение может быть преобразовано:

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Отношение констант $k_{\text{пр}} / k_{\text{обр}}$ тоже является константой и называется константой, химического равновесия т.е.

$$K_p = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Константа химического равновесия K_p прямо пропорциональна произведению концентраций продуктов реакции в степени их коэффициентов и обратно пропорциональна произведению концентраций исходных веществ также в степени их коэффициентов.

Константа химического равновесия не зависит от концентрации компонентов системы, но зависит от температуры и природы веществ.

Химическое равновесие – равновесие динамическое (подвижное), при котором $\Delta G = 0$. Оно не зависит от того, какие вещества берутся в качестве исходных веществ. Так, в обратимой реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ независимо от того, какие вещества берутся в избытке (I_2 , H_2 или HI), к состоянию равновесия можно подойти с обеих сторон. Следует также уяснить, что кроме истинного равновесия, существует ложное равновесие (кажущееся, заторможенное). Ложное равновесие наступает потому, что возможные реагенты в конкретных условиях не обладают необходимой энергией активации.

Состоянием равновесия можно управлять, т.е. смещать его в том или ином направлении. Чтобы управлять обратимым процессом, надо знать принцип противодействия (*принцип Ле-Шателье*). Этот принцип читается так: если на систему, находящуюся в равновесии, производить какое-нибудь воздействие, то равновесие смещается в сторону, противодействующую произведенному действию. Иначе говоря, если в системе увеличивать давление, то равновесие сместится в сторону той реакции, которая ослабляет производимое воздействие (в сторону образования меньшего числа газообразных молекул) если увеличивать температуру, то равновесие смещается в сторону эндотермической реакции и т.д. При увеличении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в сторону расхода этого вещества (вправо), при уменьшении концентрации равновесие смещается в сторону образования этого вещества (влево).

В качестве примера рассмотрим практически очень важную реакцию получения связанного азота, т.е. аммиака из азота и водорода. Реакция идет по уравнению



Эта реакция обратима ($\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$).

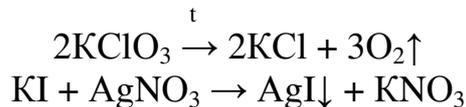
Константа равновесия реакции будет равна $K_p = [\text{NH}_3]^2 / [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$. На практике заинтересованы в том, чтобы равновесие сместить вправо – в сторону образования аммиака. Для этого необходимо увеличить давление (реакция смещается в сторону образования меньшего числа молекул: в левой стороне – 4 моль газообразного вещества, в правой – 2 моль) и уменьшить температуру (реакция смещается в сторону экзотермической реакции, т.е. вправо). На практике аммиак получают при давлении 500 – 1000 атм (50 – 100 МПа) и температуре 500 °С. Дальнейшее увеличение давления очень сильно утяжеляет конструкции реактора, а уменьшение температуры – сильно снижает скорость данной каталитической реакции.

Для веществ, реагирующих в идеальной газовой фазе, константу равновесия удобно выражать не через равновесные концентрации, а через равновесные давления реагирующих веществ. Например, для реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

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

Выражение K_p справедливо для приближенной количественной оценки химического равновесия обратимых реакций, протекающих в реальных системах. K_p связана с ΔG соотношением $\Delta G = -RT \ln(K_p)$.

Необратимыми реакциями называют такие реакции, продукты которых не взаимодействуют друг с другом с образованием исходных веществ. Например:



Реакция является практически необратимой, если один из продуктов является газом, выпадает в осадок или образуется малодиссоциирующее соединение, например, вода (в ионных реакциях).

§ 6.3. Решение типовых задач

Задача 6.1. Для реакции $\text{A}(\text{г}) + 2\text{B}(\text{г}) = \text{C}(\text{г})$:

1. Написать математическое выражение для скорости реакции.
2. Найти начальную скорость реакции при температуре 100 °С исходя из следующих данных: $c_{\text{A}} = 0,3$ моль/л, $c_{\text{B}} = 0,5$ моль/л, $k = 0,4$ л²/моль².
3. Как изменится скорость реакции при увеличении концентрации В на 0,1 моль/л?
4. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры на 30 °С (температурный коэффициент $\gamma = 2$)?

Р е ш е н и е.



$$v = kc_A c_B^2.$$

2. Начальная скорость реакции при 100 °С

$$v = kc_A c_B^2 = 0,4 \cdot (0,3) \cdot (0,5)^2 = 0,03.$$

3. При увеличении концентрации В на 0,1 моль/л, скорость реакции станет равна

$$v = 0,4 \cdot 0,3 \cdot (0,5 + 0,1)^2 = 0,0432,$$

то есть скорость изменится в $0,0432/0,03 = 1,44$ раза.

4. В соответствии с правилом Вант-Гоффа

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 2^3 = 8.$$

При повышении температуры на 30 °С скорость реакции увеличилась в 8 раз.

Задача 6.2. Вычислить состав равновесной смеси и константу равновесия (K_p) реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$, если исходные концентрации равны $[\text{CO}]_0 = 0,03$ моль/л, $[\text{Cl}_2]_0 = 0,02$ моль/л, а равновесная концентрация $[\text{CO}]_p = 0,021$ моль/л.

Р е ш е н и е. Так как равновесная концентрация $[\text{CO}]_p = 0,021$, то из уравнения реакции следует, что к моменту равновесия прореагировало $0,03 - 0,021 = 0,009$ моль/л CO. Такое же количество Cl_2 вступило в реакцию и, следовательно, равновесная концентрация $[\text{Cl}_2]_p$ будет $0,02 - 0,009 = 0,011$ моль/л. Образовалось COCl_2 также 0,009 моль/л, т. е. $[\text{COCl}_2]_p = 0,009$ моль/л.

Константа равновесия реакции

$$K_p = [\text{COCl}_2]_p / [\text{CO}]_p \cdot [\text{Cl}_2]_p = 0,009 / (0,021 \cdot 0,011) = 38,96.$$

Задача 6.3. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению

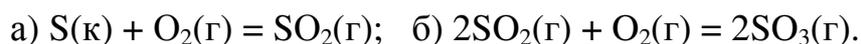


Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции – разложения PCl_5 ?

Р е ш е н и е. Смещением или сдвигом химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление, в котором сместится равновесие, определяется по принципу Ле Шателье: а) так как реакция разложения PCl_5 эндотермическая ($\Delta H > 0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру; б) так как в данной системе разложение PCl_5 ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление; в) смещения равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 , так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .

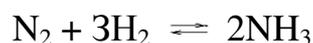
§ 6.4. Контрольные задачи

6.1. Окисление серы и ее диоксида протекают по уравнениям:



Как изменятся скорости этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в четыре раза?

6.2. Написать выражение для константы равновесия гомогенной системы



Как изменится скорость прямой реакции – образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в 3 раза?

6.3. Реакция идет по уравнению $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$. Концентрации исходных веществ до начала реакции были равны: $[\text{N}_2] = 0,049$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,01$ моль/л. Вычислить концентрации этих веществ в момент, когда концентрация $[\text{NO}]$ стала равной 0,005 моль/л.

6.4. Реакция идет по уравнению $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$. Начальные концентрации участвующих в реакции веществ были равны: $[\text{N}_2] = 0,80$ моль/л; $[\text{H}_2] = 1,5$ моль/л; $[\text{NH}_3] = 0,10$ моль/л. Вычислить концентрацию водорода и аммиака, когда $[\text{N}_2]$ стала равной 0,50 моль/л.

6.5. Реакция идет по уравнению $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$. Константа скорости этой реакции при 508 °С равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ были: $[\text{H}_2]_0 = 0,04$ моль/л; $[\text{I}_2]_0 = 0,05$ моль/л. Вычислить начальную скорость реакции и скорость ее, когда $[\text{H}_2]$ стала равной 0,03 моль/л.

6.6. Вычислить, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 120 до 80 °С. Температурный коэффициент скорости реакции равен трем.

6.7. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 60 градусов, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен двум?

6.8. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при понижении температуры на 30 градусов, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен трем?

6.9. Написать выражение для константы равновесия гомогенной системы



Как изменится скорость прямой реакции – образования серного ангидрида, если увеличить концентрацию SO_2 в 3 раза?

6.10. Написать выражение для константы равновесия гомогенной системы



Как следует изменить температуру и давление, чтобы повысить выход водорода? Прямая реакция – образования водорода – эндотермическая.

6.11. Реакция идет по уравнению $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. Концентрации исходных веществ были: $[\text{NO}] = 0,03$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,05$ моль/л. Как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию кислорода до 0,10 моль/л и концентрацию NO до 0,06 моль/л?

6.12. Написать выражение для константы равновесия гетерогенной системы $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{к}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{г})$. Как изменится скорость прямой реакции – образования CO , если концентрацию CO_2 уменьшить в четыре раза? Как следует изменить давление, чтобы повысить выход CO ?

6.13. Написать выражение для константы равновесия гетерогенной системы



Как следует изменить концентрации веществ и давление в системе, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции – образования водяных паров?

6.14. Равновесие гомогенной системы



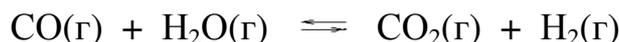
установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{H}_2\text{O}] = 0,14$ моль/л; $[\text{Cl}_2] = 0,14$ моль/л; $[\text{HCl}] = 0,20$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,32$ моль/л. Вычислить исходные концентрации хлороводорода и кислорода.

6.15. Вычислить константу равновесия для гомогенной системы



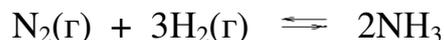
если равновесные концентрации реагирующих веществ равны: $[\text{CO}] = 0,004$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,064$ моль/л; $[\text{CO}_2] = 0,016$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,016$ моль/л.

6.16. Константа равновесия гомогенной системы



при некоторой температуре равна 1. Вычислить равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации были равны: $[\text{CO}] = 0,10$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,40$ моль/л.

6.17. Константа равновесия гомогенной системы



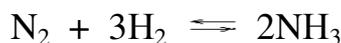
при температуре 400°C равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 моль/л и 0,08 моль/л. Вычислить равновесную и исходную концентрацию азота.

6.18. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы



установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{NO}] = 0,2$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,1$ моль/л; $[\text{NO}_2] = 0,1$ моль/л. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации NO и O₂.

6.19. Почему при изменении давления смещается равновесие системы

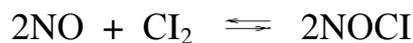


и не смещается равновесие системы



Написать выражения для констант равновесия каждой из данных систем.

6.20. Исходные концентрации NO и Cl₂ в гомогенной системе



составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислить константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20 % NO.

Глава 7

РАСТВОРЫ

Растворами называются *гомогенные системы переменного состава, содержащие не менее двух компонентов*. Подразумевается, что в растворах происходит взаимное проникновение частиц растворяемого вещества между частицами растворителя и гомогенность достигается на молекулярном уровне.

Растворы могут быть жидкими, а также твердыми и газообразными. Некоторые вещества смешиваются и, соответственно растворяются друг в друге в любых соотношениях (ацетон с водой), другие – в ограниченных количествах (хлорид натрия и вода).

Все вещества принято условно делить по их поведению в растворах на две категории: *неэлектролиты* и *электролиты*. Растворы неэлектролитов характеризуются отсутствием ионов в растворе и не проводят электрический ток. Растворы электролитов содержат ионы и обладают ионной электрической проводимостью.

§ 7.1. Способы выражения состава растворов

Состав раствора может быть количественно задан несколькими способами. Наиболее часто его выражают в *долях* или через *концентрацию*. Концентрацией растворённого вещества называют отношение количества или массы растворённого вещества к объёму раствора.

Концентрацию обычно выражают в моль/л или г/л. Те величины, которые являются отношением однотипных величин, например, отношение массы растворённого вещества к массе раствора, и формально не имеют своей единицы измерения, называются *долями*. Таким образом, состав раствора может быть передан как концентрацией, так и долей растворённого вещества.

Наиболее распространёнными способами выражения состава растворов являются следующие.

Массовая доля растворённого вещества ω – это отношение массы растворённого вещества к общей массе раствора:

$$\omega = \frac{m_{p.в}}{m_{p-ра}} \cdot 100\%.$$

Массовую долю выражают в долях единицы или в процентах.

Пример. При 20 °С в 100 г воды растворено 25 г хлорида калия. Чему равна массовая доля хлорида калия в этом растворе?

$$\omega_{\text{KCl}} = 25 \text{ (г)} / (25 \text{ (г)} + 100 \text{ (г)}) = 0,2 \text{ или } 20 \%.$$

Массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах, показывает число единиц массы растворённого вещества, содержащихся в 100 единицах массы раствора.

Пример. $\omega = 20 \%$. Это значит, что в 100 г раствора содержится 20 г вещества.

Молярная доля растворенного вещества χ – это отношение количества вещества (в молях) растворенного компонента к сумме количеств всех веществ (в молях), находящихся в растворе. Молярную долю также выражают в долях единицы или процентах.

Молярная концентрация C_M – отношение количества растворённого вещества n (в моль) к объему раствора $V_{\text{р-ра}}$ (в литрах):

$$C_M = n / V_{\text{р-ра}}.$$

Единица измерения молярной концентрации – **моль/л**. Эта концентрация иногда обозначается «М», например: 2М H_2SO_4 , 0,1 М HCl .

Раствор, имеющий концентрацию 1 моль/л, называют одномолярным раствором и обозначают 1 М раствор.

Пример. 1 М (одномолярный раствор) серной кислоты означает, что в 1 л такого раствора содержится 1 моль (98 г).

Массовая концентрация γ показывает массу растворенного вещества в единице объема раствора; единицы измерения г/л, г/мл, мг/л и др.

Титр (T) – это число граммов растворенного вещества, содержащееся в одном миллилитре раствора. Титр выражается в г/мл или г/см³. Титр является частным случаем массовой концентрации.

Молярная концентрация C_M и массовая концентрация растворённого вещества γ (г/л) связаны следующим образом:

$$C_M \cdot M = m/V_{\text{р-ра}},$$

где m – масса растворенного вещества, г;

$V_{\text{р-ра}}$ – объём раствора, л;

M – молярная масса, г/моль;

$m/V_{\text{р-ра}}$ – массовая концентрация растворённого вещества (г/л).

Пример. В 0,1 М растворе NaOH массовая концентрация NaOH равна $0,1 \text{ (моль/л)} \cdot 40 \text{ (г/моль)} = 4 \text{ г/л}$, где 40 г/моль – молярная масса NaOH .

Моляльная концентрация (C_m) – это число молей растворенного вещества на 1 кг растворителя, выражается в моль/кг (H_2O).

Молярная концентрация эквивалента (C_N) – это число молей эквивалентов растворенного вещества, содержащееся в одном литре раствора, выражается в (моль экв)/л. Эта размерность иногда обозначается «н.», например: 1 н. NaOH ; 0,3 н. HNO_3 . Раньше молярную концентрацию эквивалента называли *нормальной концентрацией* или *нормальностью*.

Пример. Молярная концентрация эквивалента серной кислоты в водном растворе, равная 1 (моль экв)/л, означает, что в 1 л такого раствора содержится 1 моль эквивалентов H_2SO_4 , т.е. $98/2 = 49$ г.

Пример. Определить массу (массовую концентрацию) серной кислоты в 1 н. (однонормальном) растворе. Необходимо нормальность раствора умножить на значение молярной массы эквивалента вещества (в рассматриваемой реакции). Если принять, что молярная масса эквивалента серной кислоты равна 49 г/моль, то

$$\gamma(H_2SO_4) = 1 \text{ (моль экв)/л} \cdot 49 \text{ г/(моль экв)} = 49 \text{ г/л.}$$

При решении задач на взаимодействие растворов двух веществ А и В удобно пользоваться соотношением

$$V_1 C_{n_1} = V_2 C_{n_2},$$

где V_1 и V_2 – соответственно объёмы участвующих в реакции веществ А и В;

C_{n_1} и C_{n_2} – нормальности растворов А и В;

Известно, что в зависимости от концентрации растворов меняется их плотность ρ , поэтому концентрацию вещества в растворе можно определить по его плотности, пользуясь справочными таблицами.

При практической работе измерение плотности жидкости ρ производят с помощью ареометра.

При определении процентного содержания раствора по его относительной плотности может потребоваться *метод интерполяции*, если в таблице отсутствует найденная величина плотности, а есть большее или меньшее значение.

Например, найденное с помощью ареометра значение относительной плотности приготовленного раствора NaCl 1,051 в таблице может отсутствовать (см. табл. 5 приложения), а есть, например, большее – 1,058 и меньшее – 1,044 значения.

Для того чтобы найти значение концентрации, которое соответствует данной величине плотности NaCl 1,051, необходимо произвести следующие расчёты.

Находят разность величин относительных плотностей и концентраций по табличным данным.

| | |
|-------------------------------|-------------------------|
| Относительная плотность | Концентрация, % (масс.) |
| $\frac{1,058 - 1,044}{0,014}$ | $\frac{8 - 6}{2}$ |

Находят разность между величиной, определённой ареометром и меньшей табличной: $1,051 - 1,044 = 0,007$. Составляют пропорцию

$$\begin{array}{l} 0,014 \text{ — } 2 \% \text{ (масс.)} \\ 0,007 \text{ — } x, \end{array}$$

откуда $x = 1 \% \text{ (масс.)}$.

Находят концентрацию испытуемого раствора, прибавив к меньшей табличной величине концентрации найденную величину – 1 %, т.е. $6 \% + 1 \% = 7 \% \text{ (масс.)}$.

§ 7.2. Свойства растворов

Предел растворимости – максимальное количество вещества, которое растворяется в данном растворителе, при конкретной температуре, обозначается S_{20} или S_{100} . В справочниках чаще указывается *растворимость* при комнатной температуре, показывающая максимальную массу вещества в граммах, которая может раствориться в 100 г растворителя: г/100 г растворителя.

Если в растворе содержится больше вещества, чем может раствориться при данной температуре (например, растворили вещество при повышенной температуре с последующим осторожным охлаждением), то такой раствор называется *пересыщенным*. Раствор является *насыщенным*, если в нем содержится столько вещества, сколько может раствориться при данной температуре.

Образование растворов является результатом не только физического смешивания веществ, но и процессом химических взаимодействий между компонентами раствора. Например, растворение KOH в воде – процесс экзотермический: $\text{KOH(тв.)} + \text{вода} \rightarrow \text{раствор KOH}$, $\Delta H = -54 \text{ кДж/моль}$. Растворение аммиачной селитры NH_4NO_3 в воде – процесс эндотермический: $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{тв.}) + \text{вода} \rightarrow \text{раствор NH}_4\text{NO}_3$, $\Delta H = +25 \text{ кДж/моль}$. Смешивание 100 мл этанола и 100 мл воды приводит к получению 180 мл водно-спиртовой смеси. Эти факты могут свидетельствовать о химической природе образования растворов.

Разбавленные растворы неэлектролитов обладают рядом свойств (*коллигативные свойства*), количественное выражение которых зависит только от числа находящихся в растворе частиц растворенного вещества и от количества растворителя.

Давление паров растворителя над раствором (P) всегда меньше, чем над чистым растворителем (P_0). Это свойство растворов постулируется *законом Рауля*, который записывается как $(P_0 - P)/P_0 = \chi_2$ и формулируется следующим образом: *понижение давления насыщенных паров растворителя над раствором пропорционально молярной доле растворенного вещества – неэлектролита (χ_2)*. Здесь $\chi_2 + \chi_1 = 1$ (χ_1 – молярная доля растворителя).

Температуры кипения и замерзания растворов неэлектролитов отличаются от температур кипения и замерзания чистых растворителей.

Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем пропорционально моляльной концентрации вещества:

$$\Delta t_{\text{зам.}} = K_{\text{к}} \cdot C_{\text{м.}}$$

Здесь $\Delta t_{\text{зам.}}$ – понижение температуры замерзания раствора; $C_{\text{м.}}$ – моляльная концентрация вещества, моль/1000 г растворителя; $K_{\text{к}}$ – криоскопическая константа растворителя (для чистой воды $K_{\text{к}} = 1,86$).

Повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем пропорционально моляльной концентрации вещества:

$$\Delta t_{\text{кип.}} = E \cdot C_{\text{м.}}$$

Здесь $\Delta t_{\text{кип.}}$ – повышение температуры кипения раствора; $C_{\text{м.}}$ – моляльная концентрация вещества, моль/1000 г растворителя; E – эбуллиоскопическая константа растворителя (для чистой воды $E = 0,52$).

Осмотическое давление. Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества, называется *осмосом*. Осмос обусловлен диффузией молекул растворителя через полупроницаемую перегородку, которая пропускает только молекулы растворителя. Если в стакан с растворителем, например с водой, поместить полупроницаемый мешок из целлофана, в который налит раствор вещества, то молекулы растворителя станут проникать через мембрану в раствор. В результате целлофановый мешок раздувается, и процесс продолжается (с повышением соответственно внутреннего давления) до некоторого максимального значения. Избыточное давление, возникающее в результате осмоса, называется осмотическим давлением (π).

В соответствии с *законом Вант-Гоффа* для расчета осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа

$$\pi = CRT,$$

где C – концентрация, моль/л;

T – температура, К;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль К.

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

Молярная масса CuSO_4 равна 159,5 г/моль, следовательно, молярная концентрация раствора составляет $110,7/159,5 = 0,68$ моль/л.

Нормальная концентрация – число моль эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора.

Молярная масса эквивалента CuSO_4 равна

$$^{1/2}M_{\text{CuSO}_4} = 159,5/2 = 79,6 \text{ г/(моль экв)},$$

а нормальность

$$C_n = 110,7/79,6 = 1,36 \text{ (моль экв)/л.}$$

Молярная концентрация (C_m) – число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя.

Находим количество г вещества в 1000 г растворителя:

$$\begin{array}{ll} 10 \text{ г CuSO}_4 & \text{растворено в 90 г H}_2\text{O,} \\ x \text{ г CuSO}_4 & \text{растворено в 1000 г H}_2\text{O.} \end{array}$$

Откуда $x = (10 \cdot 1000)/90 = 111,1$ г CuSO_4 ; $C_m = 111,1/159,5 = 0,61$ моль.

Титр – количество граммов вещества в 1 мл раствора.

$$T = 110,7/1000 = 0,1107 \text{ г/мл.}$$

Задача 7.2. Рассчитать объемы (мл) воды и 96 %-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/мл), которые необходимы для приготовления 10 л 2 н. раствора.

Решение. Для нахождения объема 96 %-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84$) для приготовления 10 л 2 н. раствора можно воспользоваться соотношением

$$V_1 C_{n_1} = V_2 C_{n_2},$$

где C_{n_1} , V_1 – нормальность и объем раствора, который надо приготовить;

C_{n_2} , V_2 – нормальность и объем исходного раствора.

Определяем нормальную концентрацию исходного раствора

$$C_{n_2} = \frac{1000 \cdot 1,84 \cdot 0,96}{49} = 36,05 \text{ н.}$$

Рассчитываем объем 96 % раствора H_2SO_4 , который необходим для приготовления 10 л 2 н. раствора:

$$36,05 \cdot V_2 = 2 \cdot 10; \quad V_2 = (2 \cdot 10)/36,05 = 0,55 \text{ л.}$$

Определяем объем воды, необходимый для приготовления 10 л 2 н. раствора серной кислоты $10 - 0,55 = 9,45 \text{ л.}$

Задача 7.3. Вычислить молярную массу неэлектролита (мочевины), если в 500 мл раствора содержится 1,35 г мочевины и осмотическое давление раствора равно 836 мм. рт. ст. ($t = 27 \text{ }^\circ\text{C}$).

Решение. Задача решается исходя из закона Вант-Гоффа, математическое выражение которого можно представить формулой

$$\pi V = nRT = \frac{m}{M} RT,$$

где π – осмотическое давление;

m – масса растворенного вещества;

M – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

R – универсальная газовая постоянная, 62,36 (л · мм.рт.ст.)/(моль · К);

T – температура, К, ($T = 273 + t$).

Откуда

$$M = \frac{mRT}{V\pi} = \frac{1,35 \cdot 62,36 \cdot 300}{0,5 \cdot 836} = 60,4 \text{ г/моль.}$$

Задача 7.4. Определить молярную массу этилового спирта, если его водный раствор, содержащий 0,175 г в 40 г воды, замерзает при температуре $t = -0,177 \text{ }^\circ\text{C}$. Криоскопическая константа воды $K_k = 1,86^\circ$.

Решение. По закону Рауля $\Delta t_{\text{зам.}} = K_k \cdot C_m$, где C_m – моляльная концентрация; K_k – криоскопическая константа растворителя; $\Delta t_{\text{зам.}}$ – уменьшение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем.

Рассчитываем моляльную концентрацию этилового спирта

$$C_m = (m \cdot 1000)/(m_o \cdot M),$$

где m – масса растворенного вещества, г;

m_o – масса растворителя, г;

M – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Тогда

$$\Delta t_{\text{зам.}} = (K_k \cdot m \cdot 1000)/(m_o \cdot M);$$

Откуда

$$M = (K_k \cdot m \cdot 1000) / (m_o \cdot \Delta t_{\text{зам}}) = (1,86 \cdot 0,175 \cdot 1000) / (40 \cdot 0,177) = 46 \text{ г/моль.}$$

§ 7.4. Контрольные задачи

7.1. Вычислить молярную и нормальную концентрацию 20 %-ного раствора хлорида кальция, плотность которого $1,178 \text{ г/см}^3$.

7.2. Чему равна молярная концентрация эквивалента 30 %-ного (по массе) раствора NaOH, плотность которого $1,328 \text{ г/см}^3$? К 1 л этого раствора прибавили 5 л воды. Вычислить массовую долю гидроксида натрия в полученном растворе.

7.3. К 3 л 10 %-ного (по массе) раствора HNO_3 , плотность которого $1,054 \text{ г/см}^3$, прибавили 5 л 2 %-ного (по массе) раствора той же кислоты с плотностью $1,009 \text{ г/см}^3$. Вычислить массовую долю и молярную концентрацию кислоты в полученном растворе, если считать, что его объем равен 8 л.

7.4. Вычислить молярную концентрацию эквивалента и молярную концентрацию раствора HNO_3 с массовой долей 20,8 % (плотность $1,12 \text{ г/см}^3$). Сколько граммов кислоты содержится в 4 л этого раствора?

7.5. Вычислить молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и молярность 16 %-ного (по массе) раствора хлорида алюминия, плотность которого $1,149 \text{ г/см}^3$.

7.6. Сколько и какого вещества останется в избытке, если к 75 мл 0,3 н. раствора H_2SO_4 прибавить 125 мл 0,2 н. раствора KOH?

7.7. Для осаждения в виде AgCl всего серебра, содержащегося в 100 мл раствора AgNO_3 , потребовалось 50 мл 0,2 н. раствора HCl. Чему равна молярная концентрация эквивалента AgNO_3 ? Сколько граммов AgCl выпало в осадок?

7.8. Какой объем 20,01 %-ного (по массе) раствора HCl (плотность $1,100 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 1 л 10,17 %-ного (по массе) раствора (плотность $1,050 \text{ г/см}^3$)?

7.9. Смешали 10 см^3 10 %-ного (по массе) раствора HNO_3 (плотность $1,056 \text{ г/см}^3$) и 100 см^3 30 %-ного (по массе) раствора HNO_3 (плотность $1,184 \text{ г/см}^3$). Вычислить массовую долю азотной кислоты в полученном растворе.

7.10. Какой объем 50 %-ного (по массе) раствора KOH (плотность $1,538 \text{ г/мл}$) требуется для приготовления 3 л 6 %-ного раствора (плотность $1,048 \text{ г/мл}$)?

7.11. Какой объем 10 %-ного (по массе) раствора карбоната натрия (плотность $1,105 \text{ г/мл}$) требуется для приготовления 5 л 2 %-ного раствора (плотность $1,02 \text{ г/мл}$)? *Ответ: 923,1 мл.*

7.12. На нейтрализацию 31 мл 0,16 н. раствора щелочи требуется 217 мл раствора H_2SO_4 . Чему равны молярная концентрация эквивалента и титр раствора H_2SO_4 ?

7.13. Какой объем 0,3 н. раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора, содержащего 0,32 г NaOH в 40 мл?

7.14. На нейтрализацию 1 л раствора, содержащего 1,4 г KOH , требуется 50 см³ раствора кислоты. Вычислить молярную концентрацию эквивалента кислоты в ее растворе.

7.15. Сколько граммов HNO_3 содержалось в растворе, если на нейтрализацию его потребовалось 35 см³ 0,4 н. раствора NaOH ? Чему равен титр раствора NaOH ?

7.16. Сколько граммов NaNO_3 нужно растворить в 400 г воды, чтобы приготовить раствор с массовой долей вещества 20 %?

7.17. Смешали 300 г 20 %-ного (по массе) раствора и 500 г 40 %-ного (по массе) раствора NaCl . Чему равна массовая доля NaCl в полученном растворе?

7.18. Смешали 247 г 62 %-ного (по массе) раствора и 145 г 18 %-ного (по массе) раствора серной кислоты. Чему равна массовая доля H_2SO_4 в растворе после смешения?

7.19. Из 700 г 60 %-ного (по массе) раствора серной кислоты выпариванием удалили 200 г воды. Чему равна массовая доля H_2SO_4 в оставшемся растворе?

7.20. Из 10 кг 20 %-ного (по массе) раствора при охлаждении выделилось 400 г соли. Чему равна массовая доля соли в охлажденном растворе?

7.21. Определить осмотическое давление при 0 °С для раствора, содержащего в 1 л 18,4 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$.

7.22. При 0 °С осмотическое давление раствора сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ равно $3,55 \cdot 10^5$ Па. Сколько граммов сахара содержится в 1 л раствора?

7.23. При какой температуре осмотическое давление раствора, содержащего 18,6 г анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ в 3 л раствора, достигнет $2,84 \cdot 10^5$ Па?

7.24. Осмотическое давление раствора, содержащего в 1 л 3,2 г неэлектролита, равно $2,42 \cdot 10^5$ Па при 20 °С. Вычислить молекулярную массу неэлектролита.

7.25. В 0,5 л раствора содержится 2 г неэлектролита и раствор при 0 °С имеет осмотическое давление, равное $0,51 \cdot 10^5$ Па. Какова молекулярная масса неэлектролита?

7.26. Найти при 65 °С давление пара над раствором, содержащим 13,68 г сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 90 г воды, если давление насыщенного пара над водой при той же температуре равно 25,0 кПа.

7.27. При 315 К давление насыщенного пара над водой равно 8,2 кПа. На сколько понизится давление пара при указанной температуре, если в 540 г воды растворить 36 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

7.28. Давление пара эфира при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно $8,64 \cdot 10^4$ Па. Сколько молей неэлектролита надо растворить в 50 молях эфира, чтобы понизить давление пара при данной температуре на 2666 Па?

7.29. При некоторой температуре давление пара над раствором, содержащим 62 г фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в 60 молях эфира, равно $5,07 \cdot 10^4$ Па. Найти давление пара эфира при этой температуре.

7.30. Определить давление пара растворителя над раствором, содержащим $1,212 \cdot 10^{23}$ молекул неэлектролита в 100 г воды при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Давление пара воды при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

7.31. Вычислить температуру кристаллизации раствора мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, содержащего 5 г мочевины в 150 г воды. Криоскопическая константа воды 1,86.

7.32. Раствор, содержащий 3,04 г камфоры $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ в 100 г бензола, кипит при $80,714\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура кипения бензола $80,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вычислить эбуллиоскопическую константу бензола.

7.33. Вычислить молекулярную массу неэлектролита, зная, что раствор, содержащий 2,25 г этого вещества в 250 г воды, кристаллизуется при $-0,279\text{ }^{\circ}\text{C}$. Криоскопическая константа воды 1,86.

7.34. Вычислить температуру кипения 5%-ного (по массе) раствора нафталина C_{10}H_8 в бензоле. Температура кипения бензола $80,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эбуллиоскопическая константа бензола 2,57.

7.35. Сколько граммов анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ следует растворить в 50 г этилового эфира, чтобы температура кипения раствора была выше температуры кипения этилового эфира на 0,53 градуса? Эбуллиоскопическая константа этилового эфира 2,12.

7.36. Вычислить температуру кристаллизации 2%-ного (по массе) раствора этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, зная, что криоскопическая константа воды 1,86.

7.37. Сколько граммов мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ следует растворить в 75 г воды, чтобы температура кристаллизации понизилась на 0,465 градуса? Криоскопическая константа воды 1,86.

7.38. Вычислите массовую долю глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в ее водном растворе, зная, что этот раствор кипит при $100,26\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эбуллиоскопическая константа воды 0,52.

7.39. При растворении 2,3 г некоторого неэлектролита в 125 г воды температура кристаллизации понижается на 0,372 градуса. Вычислить молекулярную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды 1,86.

7.40. Вычислить температуру кипения 15%-ного (по массе) раствора пропилового спирта $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, зная, что эбуллиоскопическая константа воды 0,52.

Глава 8

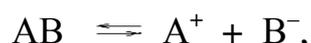
РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 8.1. Константа и степень диссоциации слабого электролита

Множество веществ в воде обладает способностью не только растворяться, но и распадаться на ионы с образованием катионов и анионов, то есть проявляет способность к *диссоциации*. Процесс является обратимым. Факт образования ионов позволяет говорить об *электролитах* – веществах, способных проводить электрический ток. Подавляющее большинство кислот, солей и оснований проявляет свойства электролитов и является проводниками II-го рода (ионная проводимость).

Различные электролиты диссоциируют на ионы в различной степени. Для характеристики полноты распада электролита используют понятие *степени диссоциации* (α). *Степенью диссоциации электролита называется отношение числа его молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул*. Электролиты с $\alpha > 30\%$ называют сильными, с $\alpha = (3 - 30)\%$ – средними, с $\alpha < 3\%$ – слабыми электролитами. Степень диссоциации зависит от температуры и концентрации электролита в растворе.

Растворы слабых электролитов. В водных растворах слабых электролитов устанавливается состояние химического равновесия между молекулами веществ и их ионами. По теории электролитической диссоциации Аррениуса такое равновесие называется *ионным*. Это равновесие характеризуется константой равновесия (*константой диссоциации*). В случае электролита АВ, диссоциирующего на ионы A^+ и B^- по уравнению



$$K_d = [A^+] [B^-] / [AB] = \text{const},$$

где K_d – константа диссоциации;

$[A^+]$, $[B^-]$, $[AB]$ – равновесные концентрации частиц, моль/л.

Как и константа любого другого равновесия, величина K_d зависит от температуры. Любая диссоциация сопровождается разрывом химических связей и поэтому относится к эндотермическим процессам. По принципу Ле-Шателье положение ионного равновесия в растворе при повышении температуры сдвигается в направлении образования ионов. С повышением температуры электролитическая диссоциация усиливается. Эта зависимость выражается в повышении значения K_d (увеличивающиеся при диссоциации равновесные концентрации ионов стоят в числителе выражения для K_d).

Изменение концентраций растворенного вещества также влияет на положение ионного равновесия. Если концентрация вещества, т. е. содержание в растворе недиссоциированных молекул АВ, увеличивается, то соотношение концентраций молекул и ионов, составленное аналогично выражению для K_d , приобретает меньшее значение, т. к. концентрация вещества входит в знаменатель выражения для K_d . *Ионные реакции протекают практически мгновенно*, поэтому состояние равновесия быстро снова устанавливается за счет того, что усиливается диссоциация молекул АВ. Соотношение концентраций снова принимает значение K_d , а положение равновесия смещается в направлении образования ионов (в сторону прямой реакции).

Зависимость степени диссоциации электролита от концентрации C в растворе называется *законом разбавления* по имени немецкого физико-химика *Оствальда* (1888). Для реакции диссоциации электролита АВ математическое выражение этого закона имеет вид

$$\begin{array}{c}
 \text{AB} \rightleftharpoons \text{A}^+ + \text{B}^-; \\
 \frac{[\text{AB}]}{(1-\alpha)C} = \frac{[\text{A}^+]}{\alpha C} \frac{[\text{B}^-]}{\alpha C} \\
 K_d = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]} = \frac{(\alpha^2 C)}{(1-\alpha)}
 \end{array}$$

Если значение α достаточно мало по сравнению с единицей (очень слабые электролиты), то можно пользоваться приближенной формулой закона разбавления

$$K_d = [\text{A}^+][\text{B}^-]/[\text{AB}] = \alpha^2 C;$$

$$K_d = \alpha^2 C,$$

откуда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}.$$

Последнее соотношение показывает, что при увеличении концентрации электролита степень диссоциации α уменьшается; при уменьшении концентрации электролита, т. е. при разбавлении раствора, степень диссоциации увеличивается.

На первый взгляд проявляется кажущееся противоречие во влиянии концентрации на положение равновесия и степень диссоциации: при увеличении концентрации C_{AB} , с одной стороны, положение равновесия смещается в направлении образования продуктов (электролитическая диссоциация усиливается), а с другой стороны – степень диссоциации уменьшается. Это противоречие объясняется следующим образом. При внесении в раствор дополнительного количества вещества АВ протекает диссоциация

некоторого дополнительного числа молекул АВ (вследствие чего положение равновесия сдвигается вправо при постоянстве величины $K_{\text{д}}$), однако диссоциируют не все дополнительно введенные молекулы АВ. Поэтому число продиссоциированных молекул АВ возрастает в меньшей мере, чем общее их число в растворе и отношение этих чисел, т. е. степень диссоциации α , уменьшается по сравнению со значением α в более разбавленном растворе. Именно это и утверждает закон разбавления Оствальда.

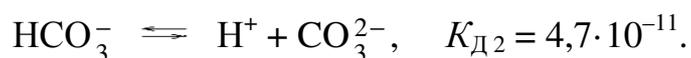
Изменение концентрации одного из образующихся при диссоциации ионов также влияет на положение равновесия. Если увеличить концентрацию одного из ионов, то развивается обратная реакция, образуется дополнительное количество недиссоциированных молекул АВ и положение равновесия смещается в сторону реагентов, т. е. *введение одноименных ионов ослабляет диссоциацию слабых электролитов*.

Таким образом, и положение ионного равновесия, и степень диссоциации электролитов уменьшаются при возрастании концентрации одноименных ионов (либо катионов, либо анионов). Введением одноименных ионов часто пользуются для подавления процесса диссоциации.

Слабые электролиты встречаются, в основном, среди кислот и оснований по Аррениусу, лишь очень редко – среди солей (Hg_2Cl_2 , $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

Обратимые реакции диссоциации слабых кислот по Аррениусу характеризуются *константами диссоциации кислот* $K_{\text{д.к}}$.

Пример. Диссоциация двухосновной угольной кислоты, протекающая в две стадии, характеризуется следующими константами диссоциации (при 25 °С):



Чем выше значение $K_{\text{д}}$ одноосновной кислоты или $K_{\text{дI}}$ многоосновной кислоты, тем больше сила слабой кислоты.

Пример. Из трех слабых кислот по Аррениусу в водном растворе при 25 °С относительно более сильной является уксусная кислота CH_3COOH , менее сильной – сероводородная кислота H_2S , а самой слабой – циановодородная (синильная) HCN .



Из слабых оснований по Аррениусу практически важным является только гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (из-за неустойчивости правильнее писать формулу так, а не NH_4OH); процесс его электролитической диссоциации характеризуется константой диссоциации основания $K_{\text{Д}_o}$



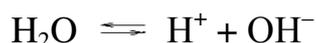
Амфотерные гидроксиды, относящиеся к слабым электролитам, практически нерастворимы в воде, и, следовательно, значения $K_{\text{Д}_к}$ и $K_{\text{Д}_o}$ для них не представляют интереса.

Соли и щелочи по Аррениусу являются сильными электролитами, процесс их электролитической диссоциации в разбавленном водном растворе необратим и поэтому применение закона действующих масс к этому процессу некорректно. В концентрированных растворах сильных электролитов из-за большой концентрации ионов и их взаимного притяжения кажущаяся степень диссоциации, определенная экспериментально, как правило, < 1 (100 %).

Пример. В 0,1 М водных растворах NaCl , K_2SO_4 и MgSO_4 значения α составляют 83, 75 и 40 % соответственно, хотя молекул в растворах этих сильных электролитов нет.

§ 8.2. Вода как слабый электролит

В чистой воде, являющейся очень слабым электролитом, в незначительной степени протекает электролитическая диссоциация (*автодиссоциация*) молекул воды:



Свободные ионы водорода H^+ не способны к существованию в водном растворе, они мгновенно гидратируются водой до катионов оксония: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$, однако, для простоты записи часто используется обозначение H^+ .

Процессу диссоциации воды соответствует константа диссоциации

$$K_{\text{Д}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}].$$

Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды практически равна ее общей концентрации и постоянна. Объединяя $K_{\text{Д}}$ с $[\text{H}_2\text{O}]$ можно записать

$$K_{\text{Д}}[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{w}}.$$

Константа K_w , равная произведению концентраций ионов H^+ и OH^- , представляет собой постоянную при данной температуре величину и называется *ионным произведением воды*.

Установлено, что при 25 °С в чистой воде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л, следовательно, при данной температуре $K_w = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$:

$$[H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

Ионное произведение воды характеризует *реакцию среды* водного раствора. При 25 °С для *нейтральной* среды $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л. В *кислой* среде $[H^+] > [OH^-]$, в *щелочной* среде $[H^+] < [OH^-]$.

Вместо концентраций ионов H^+ и OH^- удобнее пользоваться их десятичными логарифмами, взятыми с обратным знаком; эти величины обозначаются рН и рОН и называются соответственно *водородным* и *гидроксидным* показателями:

$$pH = -\lg[H^+]; \quad pOH = -\lg[OH^-].$$

При 25 °С в нейтральных растворах рН = 7, в кислых – рН < 7, в щелочных – рН > 7.

На практике для оценки рН водных растворов *используется шкала* рН от 1 до 14.

Значения рН < 1 и рН > 14 определяются не точно и поэтому, как правило, не используются.

Значения рН растворов могут быть точно определены только электрохимическим путем с помощью специальных приборов рН-метров.

Для менее точной оценки рН используют *кислотно-основные индикаторы* – вещества, которые изменяют окраску в определенной области рН (табл. 8.1).

Таблица 8.1

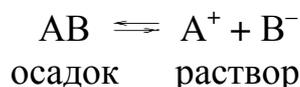
Важнейшие индикаторы

| Индикатор | Интервал рН | Окраска |
|---------------------|-------------|------------------------|
| Фенолфталеин | 8,2–10,0 | Бесцветная → малиновая |
| Лакмус | 5,0–8,0 | Красная → синяя |
| Метиловый оранжевый | 3,0–4,4 | Красная → желтая |
| Тимоловый синий | 1,2–2,8 | Красная → желтая |
| | 8,0–9,6 | Желтая → синяя |

§ 8.3. Произведение растворимости

Сильные электролиты диссоциируют в водном растворе практически полностью. Среди этих электролитов есть хорошо растворимые и мало растворимые в воде вещества.

Растворимость веществ отвечает концентрации их насыщенных растворов. Если сильный электролит малорастворим в воде, то его насыщенный раствор будет весьма разбавленным. В насыщенном растворе соли всегда присутствует некоторое количество твердого вещества в виде осадка. Между перешедшими в раствор ионами A^+ и B^- малорастворимого сильного электролита АВ и его осадком (твердой фазой) при постоянной температуре устанавливается состояние *гетерогенного ионного равновесия*:

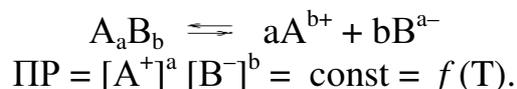


Применяя закон действующих масс к гетерогенным системам осадок – насыщенный раствор, равновесие в них можно охарактеризовать константой равновесия, называемой в данном случае *произведением растворимости* ПР:

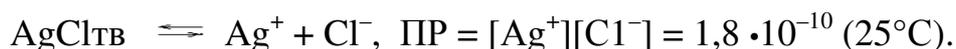
$$\text{ПР} = [A^+][B^-] = \text{const} = f(T).$$

Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита есть произведение равновесных молярных концентраций катионов и анионов этого электролита в насыщенном водном растворе, оно является постоянной величиной при данной температуре.

Для электролита более сложного состава A_aB_b произведение растворимости выражается следующим образом



Пример. Для хлорида серебра



Для фосфата кальция



Если в растворе концентрация электролита выше значения ПР, то избыточное количество вещества выпадает в осадок. Если условие выпадения осадка не выполняется, т. е. если произведение концентраций ионов меньше величины ПР, то осадок малорастворимого вещества не образуется.

Как и всякая другая константа равновесия, величина ПР зависит от температуры, так как растворимость вещества (концентрация насыщенного раствора) изменяется при повышении или понижении температуры.

Для малорастворимых сильных электролитов, растворимость которых с ростом температуры увеличивается, произведение растворимости при повышении температуры увеличивается.

Пример. Для хлорида серебра (AgCl)

| | | | | | | |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|-----|
| $t, ^\circ\text{C}$ | | 4,7 | 9,7 | 18 | 25 | 50 |
| $\text{ПР}_{\text{AgCl}} \cdot 10^9$ | | 0,021 | 0,037 | 0,087 | 0,18 | 1,3 |

Исключением из этого правила являются CaSO_4 и Li_2CO_3 .

Изменение концентрации одного из ионов электролита оказывает влияние на растворимость вещества. Если в насыщенном растворе электролита искусственно повышается концентрация одного из его ионов, то в соответствии с постоянством значения ПР концентрация другого вида ионов должна уменьшиться, а значит, растворимость электролита понижается и часть его из раствора выпадает в осадок.

Пример. Если в насыщенный раствор сульфата кальция



добавлен какой-либо хорошо растворимый сульфат (K_2SO_4 , Na_2SO_4), то при этом в растворе возрастает концентрация сульфатных ионов SO_4^{2-} , а следовательно, должна уменьшиться концентрация ионов Ca^{2+} за счет выпадения CaSO_4 в осадок. Поэтому растворимость CaSO_4 понижается. Добавление в насыщенный раствор CaSO_4 другой хорошо растворимой соли кальция (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) вызывает тот же эффект – понижение растворимости CaSO_4 . Если же в насыщенный раствор CaSO_4 введена другая соль, не изменяющая концентрацию ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} (KCl , NaNO_3), то растворимость CaSO_4 не изменится.

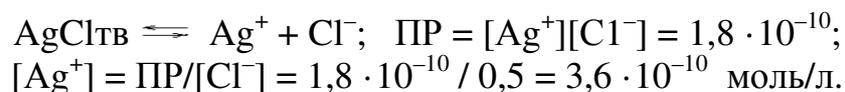
Обобщая сказанное выше, можно утверждать, что *введение одноименных ионов (катионов или анионов) понижает растворимость малорастворимого сильного электролита.*

Следовательно, растворимость такого электролита будет наибольшей, если его катионы и анионы находятся в растворе в стехиометрическом отношении. Если концентрация одного из ионов искусственно (путем

введения одноименных ионов) увеличивается, то растворимость электролита снижается.

Уменьшение растворимости малорастворимого электролита путем добавления одноименных ионов часто используется в аналитической химии.

Пример. Чтобы исключить потерю катионов серебра (I) за счет, хотя и небольшой, но все-таки имеющейся у AgCl растворимости, к раствору, содержащему ионы Ag^+ , приливают избыток раствора хлорида натрия NaCl (т.е. вводят избыток ионов Cl^- , например, до концентрации 0,5 моль/л. После выпадения осадка AgCl в растворе останется не $1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л ионов Ag^+ , как это следует из величины ПР, а на пять порядков меньше:



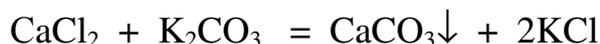
§ 8.4. Обменные реакции в растворах электролитов

В растворах электролитов обменные реакции протекают с участием ионов. Для правильного описания процессов, происходящих в этом случае, необходимо проанализировать каждую из возможных реакций и, если потребуется, воспользоваться таблицей растворимости солей. Необходимо помнить, что **реакции обмена между электролитами протекают до конца, если: 1) образуется осадок; 2) выделяется газ; 3) образуется малодиссоциирующее вещество (в том числе вода).**

Рекомендуется следующий порядок составления ионных уравнений:

1. Написать схему реакции в молекулярной форме.
2. Переписать то же уравнение, оставив вещества нерастворимые, или слабодиссоциирующие в виде молекул, а все остальные вещества записать в форме ионов, на которые они диссоциируют.
3. Исключить ионы, не участвующие в реакции, т.е. находящиеся в левой и в правой частях уравнения в равном количестве.

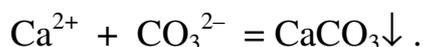
Пример. 1. Уравнение химической реакции в молекулярной форме



2. Уравнение химической реакции в ионной форме



3. Уравнение химической реакции в сокращенной ионной форме



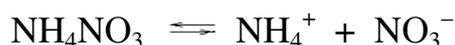
§ 8.5. Гидролиз солей

Гидролизом солей называются реакции обмена между водой и растворенными в ней солями. В результате протекания процесса гидролиза имеет место смещение равновесия диссоциации воды $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, вследствие связывания одного из ионов (или обоих) с образованием малодиссоциированного или труднорастворимого продукта, и в растворе появляется некоторое избыточное количество ионов H^+ или OH^- , которые сообщают ему кислую или щелочную реакцию.

Гидролизу подвергаются соли, образованные слабым электролитом (слабой кислотой или слабым основанием или и слабой кислотой, и слабым основанием).

Пример 1. Гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием. Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) нитрата аммония NH_4NO_3 ; б) хлорида хрома CrCl_3 .

Р е ш е н и е. а. При растворении в воде NH_4NO_3 диссоциирует:



При составлении уравнений гидролиза необходимо в первую очередь определить, какие из ионов соли могут связывать ионы воды H^+ или OH^- в малодиссоциирующее соединение, т.е. какие ионы обуславливают гидролиз. В данном случае катион NH_4^+ связывает гидроксид-ионы, образуя молекулы слабого основания NH_4OH . Ионы NH_4^+ обуславливают гидролиз соли NH_4NO_3 . Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



В молекулярной форме уравнение гидролиза имеет следующий вид:



Избыток ионов H^+ в растворе обуславливает кислую реакцию раствора, т.е. $\text{pH} < 7$.

б. При гидролизе соли CrCl_3 ион Cr^{3+} соединяется с ионами OH^- ступенчато, образуя основные ионы: $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ и молекулы $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Практически гидролиз соли ограничивается первой ступенью:



Продукты гидролиза в данном случае – основная соль и кислота:



Реакция раствора кислая, т.е. $pH < 7$.

Пример 2. Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой. Составить ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) цианида калия KCN; б) сульфита натрия Na_2SO_3 .

Р е ш е н и е. а. Гидролиз соли KCN обуславливают ионы CN^- , связывая катионы H^+ из воды в слабодиссоциирующее соединение – синильную кислоту:



в молекулярной форме



Реакция раствора щелочная, т.е. $pH > 7$.

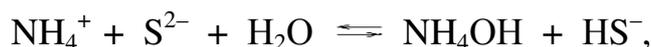
б. Гидролиз соли Na_2SO_3 практически ограничивается первой ступенью; продукты гидролиза – кислая соль и основание:



Реакция раствора щелочная, т.е. $pH > 7$.

Пример 3. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой. Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнение гидролиза сульфида аммония $(NH_4)_2S$.

Р е ш е н и е. Ионы NH_4^+ и S^{2-} взаимодействуют с ионами воды, образуя слабое основание NH_4OH и гидросульфид-ион:



в молекулярной форме



В большинстве случаев гидролиз является обратимым процессом и протекает в незначительной степени, но некоторые из солей, образованные очень слабым основанием и очень слабой кислотой, подвергаются необратимому гидролизу. Например, сульфид алюминия при взаимодействии с водой полностью разлагается:



Более сложный случай представляет собой *совместный гидролиз*, протекающий при смешении раствора, содержащего катионы Al^{3+} или Cr^{3+} ,

и раствора, содержащего один из трех анионов: S^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} . В реакции совместного гидролиза вступают также ионы Fe^{3+} с CO_3^{2-} и NH_4^+ с SiO_3^{2-} .

Пример 4. Составить уравнение реакции гидролиза, протекающей при смешении растворов солей $Fe(NO_3)_3$ и Na_2CO_3 .

Р е ш е н и е. В растворе нитрата железа гидролиз обусловлен катионами Fe^{3+}



а в растворе карбоната натрия – анионами CO_3^{2-}



Гидролиз каждой из солей обычно ограничивается первой ступенью. При смешении растворов этих солей ионы H^+ и OH^- взаимодействуют между собой, образуя молекулы слабого электролита H_2O , который уходит из сферы реакции. Это приводит к тому, что гидролиз каждой из солей усиливается и протекает полностью до образования $Fe(OH)_3$ и CO_2 соответственно:



Степень гидролиза и константа гидролиза. Для количественного описания процесса гидролиза используют понятия *степень гидролиза* и *константа гидролиза*.

Степень гидролиза h называется доля электролита, подвергшаяся гидролизу. Она определяется отношением молярной концентрации гидролизованной соли к ее общей молярной концентрации

$$h = \frac{C_{гидр}}{C} \cdot 100\%.$$

Константа гидролиза $K_{гидр}$, как и константа диссоциации, рассчитывается по закону действующих масс.

Для соли сильного основания и слабой кислоты НА

$$K_{гидр} = \frac{[OH^-] \cdot [HA]}{[A^-]} = \frac{K_W}{K_{Д.к}}.$$

Последнее соотношение показывает, что чем слабее кислота, т. е., чем меньше ее константа диссоциации, тем больше константа гидролиза

образованной ею соли. Для определения константы гидролиза соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, необходимо ионное произведение воды поделить на константу диссоциации кислоты.

Аналогично для соли слабого основания МОН и сильной кислоты

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[H^+] \cdot [MOH]}{[M^+]} = \frac{K_W}{K_{\text{Д.о}}}$$

Для определения константы гидролиза соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, необходимо ионное произведение воды поделить на константу диссоциации основания. Константа гидролиза тем больше, чем слабее основание.

Для соли слабой кислоты и слабого основания

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_W}{K_{\text{Д.к}} \cdot K_{\text{Д.о}}}$$

Степень гидролиза, константа гидролиза и концентрация соли связаны уравнением, аналогичным закону разбавления Оствальда для диссоциации слабого электролита:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{h^2 C}{1 - h}$$

Чаще всего гидролизованная часть соли очень мала, а концентрация продуктов гидролиза незначительна. В подобных случаях $h \ll 1$, и в знаменателе последней формулы этой величиной можно пренебречь. Тогда связь между константой и степенью гидролиза выразится более простым соотношением

$$K_{\text{гидр}} = h^2 C \quad \text{или} \quad h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C}}$$

Отсюда видно, что при разбавлении степень гидролиза соли увеличивается.

§ 8.6. Решение типовых задач

Задача 8.1. Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,005 М растворе равна 0,057. Найти константу диссоциации CH_3COOH .

Решение. Подставляя в выражение закона разбавления Оствальда α и C , находим

$$K_D = \frac{(0,057)^2 \cdot 0,005}{1 - 0,057} = 1,72 \cdot 10^{-5}.$$

Задача 8. 2. Вычислить концентрацию ионов OH^- в 0,1 М растворе NH_4OH ($K_D = 1,76 \cdot 10^{-5}$).

Решение. Поскольку константа диссоциации NH_4OH мала, то для расчета воспользуемся приближенной формулой закона Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}} = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,33 \cdot 10^{-2},$$

$$[\text{OH}^-] = \alpha C_M = 1,33 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Задача 8. 3. Во сколько раз уменьшится концентрация OH^- в 0,1 М растворе NH_4OH ($K_{\text{дис}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$) при прибавлении к нему NH_4Cl до концентрации 1 моль/л?

Решение. В задаче 8.2 концентрация OH^- в 0,1 М растворе NH_4OH была найдена равной $1,33 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрацию гидроксид-ионов в растворе после добавления соли обозначим через x . Тогда концентрация недиссоциированных молекул NH_4OH будет равна $(0,1 - x)$. Концентрация ионов NH_4^+ будет складываться из двух величин: из x моль/л, образующихся при диссоциации NH_4OH , и 1 моль/л, образующегося при диссоциации NH_4Cl . Следовательно, $[\text{NH}_4^+] = (1 + x)$ моль/л. Подставив значения концентраций в уравнение константы диссоциации NH_4OH , получим

$$K_D = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{(1+x)x}{0,1-x} = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Поскольку в присутствии одноименных ионов диссоциация гидроксида аммония в соответствии с принципом Ле Шателье подавляется, величина x очень мала по сравнению с 1 и 0,1 и ее значением можно пренебречь. Тогда последнее выражение упрощается и

$$K_D = x/0,1 = 1,76 \cdot 10^{-5},$$

откуда $x = 1,76 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Сравнивая исходную концентрацию ионов OH^- с найденной, находим, что прибавление соли NH_4Cl понижает концентрацию гидроксид-ионов в растворе в $1,33 \cdot 10^{-3} / 1,76 \cdot 10^{-6}$, т.е. в 756 раз.

Задача 8.4. Ступенчатые концентрации сероводорода $K_{\text{дис1}}$ и $K_{\text{дис2}}$ равны соответственно $6 \cdot 10^{-8}$ и $1 \cdot 10^{-14}$. Вычислить концентрации ионов H^+ , HS^- и S^{2-} в 0,1 М растворе H_2S .

Решение. Поскольку диссоциация H_2S протекает главным образом по первой ступени, то концентрацией H^+ , образующихся при диссоциации по второй ступени, можно пренебречь и считать, что $[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-]$. Тогда

$$[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = \sqrt{K_{\text{д1}} \cdot C} = \sqrt{6 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Значение $[\text{S}^{2-}]$ найдем из выражения для второй константы диссоциации

$$K_{\text{д2}} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}.$$

Поскольку $[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-]$, то $K_{\text{д2}} \approx [\text{S}^{2-}]$, т.е. $[\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-14}$ моль/л.

В табл. 10 приложения приводятся $K_{\text{д}}$ слабых электролитов, значениями которых следует пользоваться при решении соответствующих задач.

Задача 8.5. Вычислить рН 0,28 %-ного раствора соляной кислоты (плотность раствора равна 1).

Решение. Определяем молярную концентрацию раствора HCl

$$C = 0,28 \cdot 10 / 36,5 = 7,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

В растворе такой концентрации коэффициент активности практически равен 1, а так как степень диссоциации – 100%, то концентрация H^+ -ионов равна концентрации кислоты, то есть $[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 7,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$; $\text{pH} = -\lg 7,7 \cdot 10^{-2} = -\lg 7,7 - \lg 10^{-2} = 2 - \lg 7,7 = 2 - 0,89 = 1,11$.

При определении рН обычно более двух цифр после запятой не вычисляют.

Задача 8.6. Вычислить рН 0,017 М раствора муравьиной кислоты ($K_{\text{д}} = 2 \cdot 10^{-4}$).

Решение. Запишем уравнение диссоциации кислоты



Концентрация ионов водорода в растворе слабой кислоты вычисляется из соотношения $[\text{H}^+] = \alpha C$.

Константа диссоциации и степень диссоциации связаны между собой соотношением

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}}, \text{ откуда } \alpha = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,017}} = 0,1085.$$

Тогда

$$[H^+] = 0,1085 \cdot 0,017 = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л, а } pH = -\lg 1,84 \cdot 10^{-3} = -\lg 1,8 - \lg 10^{-3} = 3 - 0,26 = 2,74.$$

Задача 8.7. Вычислить концентрацию ионов водорода и гидроксид ионов, если $pH = 10,3$.

Решение.

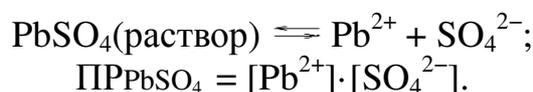
$$pH = -\lg[H^+]; \quad \lg[H^+] = -10,3.$$

Откуда

$$[H^+] = 5,0 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л;} \\ [OH^-] = 10^{-14} / 5 \cdot 10^{-11} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

Задача 8.8. Произведение растворимости малорастворимого электролита $PbSO_4$ при $t = 20^\circ C$ $PPbSO_4 = 2,2 \cdot 10^{-8}$. Рассчитать: а) концентрацию ионов $[Pb^{2+}]$ и $[SO_4^{2-}]$ в моль/л, в г/л; б) растворимость соли, г/л;

Решение. Уравнение диссоциации $PbSO_4$



Обозначим молярную концентрацию насыщенного раствора $PbSO_4$ через x . Так как растворенная часть соли нацело диссоциирована, то $[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}]$; подставляя x в уравнение для PP , получаем

$$x^2 = 2,2 \cdot 10^{-8},$$

откуда

$$x = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-8}} = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, $[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1,48 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Растворимость $PbSO_4$ также равна $1,48 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Для вычисления растворимости соли в г/л рассмотрим 1 л раствора, в нем содержится $1,48 \cdot 10^{-4}$ моль вещества. $M_{PbSO_4} = 303$ г/моль. Следовательно, растворимость равна $1,48 \cdot 10^{-4} \cdot 303 = 448,4 \cdot 10^{-4}$ г/л = $4,484 \cdot 10^{-2}$ г/л.

Задача 8.9. Образуется ли осадок CaSO_4 при смешивании равных объемов 0,02 М растворов хлорида кальция и серной кислоты? $\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = 5,1 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Объем смеси в 2 раза больше, а концентрация каждого из ионов в 2 раза меньше, чем в исходных растворах.

Следовательно

$$[\text{CaCl}_2] = [\text{Ca}^{2+}] = 0,02 \cdot 0,5 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Откуда

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} = 1,0 \cdot 10^{-4} = \text{ПК}.$$

Осадок образуется, так как $\text{PP} < \text{ПК}$; $5,1 \cdot 10^{-5} < 1,0 \cdot 10^{-4}$.

Задача 8.10. Написать уравнение реакции $\text{AlCl}_3 + \text{NaOH} = \dots$ и решить, возможно ли протекание реакции до конца?

Решение. Уравнение реакции имеет вид:



Поскольку происходит образование белого осадка – $\text{Al}(\text{OH})_3$, данная реакция протекает до конца. Гидроксид алюминия, как известно, является амфотерным основанием, поэтому при добавлении избытка раствора щелочи возможно растворение осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ по реакции



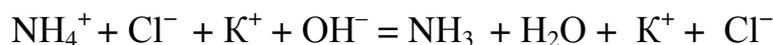
Образование комплекса $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ также означает, что реакция будет протекать до конца, т.е. слева – направо.

Задача 8.11. Написать ионное уравнение реакции хлорида аммония с гидроксидом калия $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KOH} = \dots$ и решить, возможно ли протекание реакции до конца?

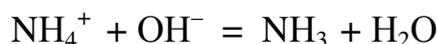
Решение. Уравнение реакции в молекулярной форме:



в полной ионно-молекулярной форме:



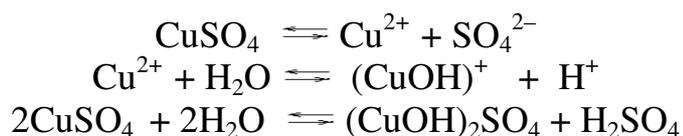
и в сокращенном виде:



Эта реакция будет протекать до конца вследствие образования газообразного вещества NH_3 и воды.

Задача 8.12. Написать уравнения реакций гидролиза в сокращенной ионной, полной ионной и молекулярной формах и указать, как изменилась в результате гидролиза реакция среды (рН) в растворах соли – сульфата меди. Как влияет на гидролиз соли нагревание, разбавление раствора, добавление кислоты и щелочи.

Р е ш е н и е. Сульфат меди (II) CuSO_4 – соль сильной кислоты и слабого основания, при растворении в воде гидролизуется по катиону:



В результате гидролиза соли в растворе накапливаются ионы водорода и реакция среды становится кислой ($\text{pH} < 7$). При разбавлении и нагревании степень гидролиза увеличивается. Добавление кислоты смещает равновесие гидролиза влево, а добавление щелочи – вправо.

Задача 8.13. Почему открытую емкость с твердым сульфидом алюминия нельзя долго оставлять открытой на воздухе?

Р е ш е н и е. Сульфид алюминия в присутствии воды (в смеси с водой или во влажном воздухе) подвергается необратимому гидролизу по реакции



Ясно, что при достаточно длительном хранении в негерметичной емкости вместо сульфида алюминия будет обнаруживаться преимущественно гидроксид алюминия. А признаком процесса может служить слабый запах выделяющегося сероводорода.

Задача 8.14. Почему стиральная (кальцинированная) сода стирает белье?

Р е ш е н и е. Кальцинированная сода – безводный карбонат натрия Na_2CO_3 является солью, образованной сильной щелочью – гидроксидом натрия NaOH и слабой угольной кислотой H_2CO_3 . В воде происходит гидролиз соли по аниону по реакции



Наличие достаточно щелочной среды при добавлении соды в воду ($\text{pH} > 7$) приводит к развитию процесса щелочного омыления жиров, загрязняющих ткань.

§ 8.7. Контрольные задачи

8.1. Определить степень диссоциации муравьиной кислоты в 0,01 н. растворе, если в 0,001 л раствора содержится $6,82 \cdot 10^{18}$ растворенных частиц (непродиссоциировавших молекул и ионов).

8.2. Сколько растворенных частиц (непродиссоциировавших молекул и ионов) должен содержать 1 л 0,0001 н. HCN, если константа диссоциации $4,9 \cdot 10^{-10}$?

8.3. Вычислить степень диссоциации NH_4OH в 1 н. растворе, если в 1 л этого раствора содержится $6,045 \cdot 10^{23}$ растворенных частиц.

8.4. Константа диссоциации масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ равна $1,5 \cdot 10^{-5}$. Вычислить степень ее диссоциации в 0,005М растворе.

8.5. Во сколько раз концентрация ионов H^+ в 1 н. HNO_3 ($\alpha = 82 \%$) больше, чем в 1 н. H_2SO_4 ($\alpha = 51 \%$)?

8.6. Степень диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH в 1 н., 0,1 н. и 0,01 н. растворах соответственно равна 0,42, 1,34 и 4,25 %. Вычислив K_D уксусной кислоты для растворов указанных концентраций, доказать, что константа диссоциации не зависит от концентрации раствора.

8.7. Найти степень диссоциации хлорноватистой кислоты HOCl в 0,2 н. растворе.

8.8. Степень диссоциации муравьиной кислоты HCOOH в 0,2 н. растворе равна 0,03. Определить константу диссоциации кислоты.

8.9. Константа диссоциации H_3PO_4 по первой ступени равна $7,1 \cdot 10^{-3}$. Пренебрегая диссоциацией по другим ступеням, вычислить концентрацию ионов H^+ в 0,5 М растворе кислоты.

8.10. Константа диссоциации азотистой кислоты равна $5 \cdot 10^{-4}$. Вычислить степень диссоциации HNO_2 в ее 0,01 М растворе.

8.11. Какова концентрация водородных ионов в 1 н. HCN, если константа ее диссоциации $K_D = 4,9 \cdot 10^{-10}$?

8.12. В растворе бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ концентрация ионов водорода H^+ равна $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Вычислить концентрацию этого раствора, если $K_D = 6,14 \cdot 10^{-5}$.

8.13. Сколько воды нужно прибавить к 300 мл 0,2 М раствора уксусной кислоты, чтобы степень диссоциации кислоты удвоилась?

8.14. Принимая во внимание константу диссоциации угольной кислоты H_2CO_3 по первой ступени, вычислить степень диссоциации и концентрацию ионов H^+ в 0,1 М растворе этой кислоты. Диссоциацией по второй ступени пренебречь.

8.15. Сколько граммов HCOONa следует прибавить к 1 л 0,1 н. раствора HCOOH для того, чтобы концентрация водородных ионов в растворе стала равной 10^{-3} моль/л, $K_{D\text{HCOOH}} = 2,1 \cdot 10^{-4}$?

8.16. Вычислить концентрацию гидроксид-ионов в растворе, содержащем смесь 0,05 н. NH_4OH и 0,1 М NH_4Cl .

8.17. Сколько нужно прибавить ацетата натрия к 1 л 0,1 н. раствора CH_3COOH , $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$, чтобы концентрация ионов водорода стала равной $1 \cdot 10^{-6}$?

8.18. Вычислить $[\text{H}^+]$, $[\text{HSe}^-]$ и $[\text{Se}^{2-}]$ в 0,05 М растворе селеноводородной кислоты H_2Se .

8.19. Рассчитать концентрацию ионов CH_3COO^- в растворе, один литр которого содержит один моль CH_3COOH и 0,1 моль HCl . Диссоциацию соляной кислоты считать полной.

8.20. Степень диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH в 0,1 М растворе равна $1,32 \cdot 10^{-2}$. При какой концентрации азотистой кислоты HNO_2 ее степень диссоциации будет такой же?

8.21. Вычислить рН растворов, в которых концентрация ионов H^+ равна: а) $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л; б) $8,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

8.22. Вычислить рН растворов, в которых концентрация ионов H^+ равна: а) $2,7 \cdot 10^{-10}$ моль/л; б) $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

8.23. Вычислить рН растворов, в которых концентрация ионов OH^- равна: а) $4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; б) $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

8.24. Вычислить рН растворов, в которых концентрация ионов OH^- равна: а) $9,3 \cdot 10^{-9}$ моль/л; б) $7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

8.25. Найти молярную концентрацию ионов H^+ в водных растворах, в которых молярная концентрация ионов OH^- составляет: а) $3,2 \cdot 10^{-6}$; б) $7,4 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

8.26. Найти молярную концентрацию ионов OH^- в водных растворах, в которых концентрация ионов водорода равна: а) 10^{-3} моль/л; б) $6,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

8.27. Определить рН раствора уксусной кислоты, в котором концентрация ее равна 0,01 н., а степень диссоциации составляет 0,042.

8.28. Определить концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе, водородный показатель которого равен 3,2.

8.29. Определить концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе, водородный показатель которого равен 9,1.

8.30. Определить концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе, водородный показатель которого равен 5,8.

8.31. Определить концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе, водородный показатель которого равен 11,4.

8.32. Вычислить рН раствора, если концентрация ионов OH^- равна: а) $2,52 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б) 10^{-11} моль/л.

8.33. Вычислить рН раствора, если концентрация ионов OH^- равна: а) $1,87 \cdot 10^{-7}$; б) 0,000004 моль/л.

8.34. Вычислить рН 0,01 н раствора CH_3COOH , если $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

8.35. Вычислить рН 0,02 М раствора NH_4OH , если $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

8.36. Вычислить рН 0,05 М HCOOH , если $K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

8.37. Рассчитать рН 0,1 М раствора H_3BO_3 , если $K_d = 5,8 \cdot 10^{-10}$.

8.38. Рассчитать рН 0,26 М раствора синильной кислоты HCN, константа диссоциации которой $K_d = 7,9 \cdot 10^{-10}$.

8.39. Вычислить рН 0,0001 М раствора HCl.

8.40. Вычислить рН 0,024 М раствора NaOH.

8.41. Насыщенный раствор CaF_2 при 25 °С содержит 0,0168 г/л растворенного вещества. Вычислить произведение растворимости данной соли $\text{PP}(\text{CaF}_2)$.

8.42. Для растворения 1,16 г PbI_2 потребовалось 2 л воды. Найти произведение растворимости данной соли.

8.43. Найти массу серебра, находящегося в виде ионов в 1 л насыщенного раствора AgBr.

8.44. К 50 мл 0,001 н. раствора HCl добавили 450 мл 0,0001 н. раствора AgNO_3 . Выпадет ли осадок хлорида серебра?

8.45. Насыщенный раствор BaCrO_4 содержит $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль соли в 1 л раствора. Вычислить произведение растворимости BaCrO_4 .

8.46. В 1 л насыщенного при комнатной температуре раствора AgIO_3 содержится 0,044 г соли. Вычислить произведение растворимости AgIO_3 .

8.47. Произведение растворимости BaSO_4 составляет $1,1 \cdot 10^{-10}$. Вычислить растворимость BaSO_4 в моль/л и в г/л.

8.48. В 6 л насыщенного раствора PbSO_4 содержится в виде ионов 0,158 г свинца. Вычислить произведение растворимости PbSO_4 .

8.49. Во сколько раз уменьшится растворимость AgCl, если к 1 л его насыщенного раствора прибавить 0,1 моль KCl? Степень диссоциации KCl равна 0,86. Произведение растворимости AgCl составляет $1,8 \cdot 10^{-10}$.

8.50. Вычислить растворимость SrSO_4 , используя табличные данные по произведению растворимости.

8.51. Произведение растворимости Sb_2S_3 составляет $3 \cdot 10^{-27}$. Вычислить растворимость Sb_2S_3 и концентрацию каждого из ионов соли в моль/л.

8.52. Вычислить растворимость FeS в моль/л при 25 °С, используя справочные данные по произведению растворимости.

8.53. Концентрация ионов Mg^{2+} в насыщенном растворе $\text{Mg}(\text{OH})_2$ составляет $2,6 \cdot 10^{-3}$ г/л. Вычислить произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

8.54. При одинаковой температуре произведение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$ составляет $1 \cdot 10^{-15}$, а $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – $3,8 \cdot 10^{-38}$. Во сколько раз молярность насыщенного раствора одного соединения больше другого?

8.55. Вычислить концентрацию ионов бария после прибавления к 1 л насыщенного раствора BaSO_4 0,1 моль H_2SO_4 . Степень диссоциации кислоты $\alpha = 0,6$.

8.56. Образуется ли осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если к 1 л 0,006 н. FeCl_3 прибавить 0,125 л 0,0001 М KOH? $\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,8 \cdot 10^{-38}$. Степень диссоциации исходных веществ принять равной единице.

8.57. Какова должна быть минимальная концентрация KBr, чтобы прибавление к его раствору равного объема 0,003 н. AgNO_3 вызвало появ-

ление осадка? Степень диссоциации электролитов принять равной единице.

8.58. Произведение растворимости фосфата серебра Ag_3PO_4 составляет $1,8 \cdot 10^{-18}$. В каком объеме насыщенного раствора содержится 0,050 г растворенной соли?

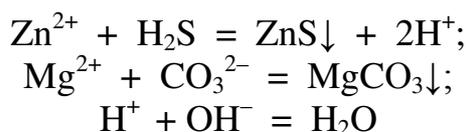
8.59. Образуется ли осадок карбоната кальция CaCO_3 при смешении равных объемов 0,02 М растворов хлористого кальция CaCl_2 и углекислого натрия Na_2CO_3 ?

8.60. $\text{P}r_{\text{CuS}} = 6 \cdot 10^{-36}$. Сколько литров воды понадобилось бы для растворения 1 г сульфида меди?

8.61. Составить ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами: а) NaHCO_3 и NaOH ; б) K_2SiO_3 и HCl ; в) BaCl_2 и Na_2SO_4 .

8.62. Составить ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами: K_2S и HCl ; FeSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и KOH .

8.63. Составить молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионными уравнениями:

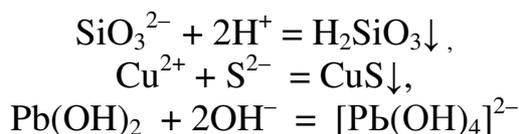


8.64. К каждому из веществ: $\text{Al}(\text{OH})_3$; H_2SO_4 ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – прибавили раствор гидроксида калия. В каких случаях произошли реакции? Выразить их ионными и молекулярными уравнениями.

8.65. Составить ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами: KHCO_3 и H_2SO_4 ; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и NaOH ; CaCl_2 и AgNO_3 .

8.66. Составить ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами: CuSO_4 и H_2S ; BaCO_3 и HNO_3 ; FeCl_3 и KOH .

8.67. Составить молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионными уравнениями:



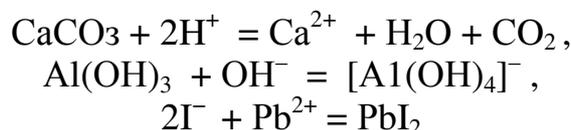
8.68. Составить ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами: $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и HCl ; BeSO_4 и KOH ; NH_4Cl и $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

8.69. К каждому из веществ: KHCO_3 , CH_3COOH , Na_2S – прибавили раствор серной кислоты. В каких случаях произошли реакции? Выразить

их ионными и молекулярными уравнениями.

8.70. Составить ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и NaI ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и KI ; CdSO_4 и Na_2S .

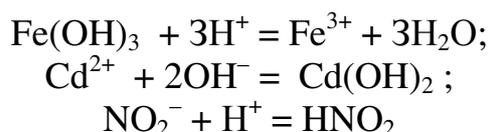
8.71. Составить молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионными уравнениями:



8.72. Составить ионные и молекулярные уравнения реакций растворения гидроксида бериллия в растворе гидроксида натрия: гидроксида меди (II) в растворе азотной кислоты.

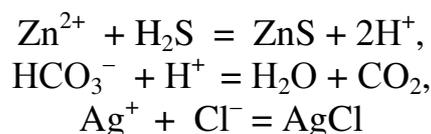
8.73. Составить ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами: Na_3PO_4 и CaCl_2 ; K_2CO_3 и BaCl_2 ; CdSO_4 и KOH .

8.74. Составить молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионными уравнениями:



8.75. Составить ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами: CdS и HCl ; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и NaOH ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и CaCl_2 .

8.76. Составить молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионными уравнениями:

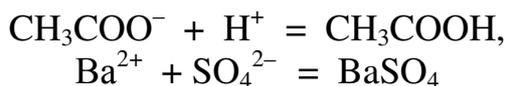


8.77. Составить ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами: а) H_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; б) FeCl_3 и NH_4OH ; в) CH_3COOH и HCl .

8.78. Составить ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами: FeCl_3 и KOH ; NiSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; MgCO_3 и HNO_3 .

8.79. Составить молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионными уравнениями:





8.80. К каждому из веществ: NaCl, NiSO₄, Be(OH)₂, KHCO₃ – прибавили раствор гидроксида натрия. В каких случаях произошли реакции? Выразить их ионными и молекулярными уравнениями.

8.81. Составить молекулярные и молекулярно-ионные уравнения реакций гидролиза растворов солей: MnCl₂, Na₂CO₃, Ni(NO₃)₂. Какое значение pH имеют растворы этих солей (больше или меньше 7)?

8.82. Составить ионное и молекулярное уравнения гидролиза, происходящего при смешивании растворов K₂S и CrCl₃ (образуются Cr(OH)₃ и H₂S).

8.83. Какие из солей: Al₂(SO₄)₃, K₂S, Pb(NO₃)₂, KCl – подвергаются гидролизу? Составить ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

8.84. При смешивании концентрированных растворов FeCl₃ и Na₂CO₃ образуются Fe(OH)₃ и CO₂. Выразить гидролиз ионным и молекулярным уравнением.

8.85. Составить ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей: CH₃COOK, ZnSO₄, Al(NO₃)₃. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы этих солей?

8.86. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы солей: Li₂S, AlCl₃, NiSO₄. Составить ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

8.87. Составить ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей: Pb(NO₃)₂, Na₂CO₃, CoCl₂. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы этих солей?

8.88. Составить ионное и молекулярное уравнения гидролиза соли, раствор которой имеет щелочную реакцию; кислую реакцию. Привести пример соли, водный раствор которой имеет нейтральную реакцию.

8.89. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы солей: Na₃PO₄, K₂S, CuSO₄? Составить ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

8.90. Составить ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей: CuCl₂, Cs₂CO₃, ZnCl₂. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы этих солей?

8.91. Какие из солей: RbCl, Cr₂(SO₄)₃, Ni(NO₃)₂ – подвергаются гидролизу? Составить ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

8.92. При смешивании растворов CuSO₄ и K₂CO₃ выпадает осадок основной соли (CuOH)₂CO₃ и выделяется CO₂. Составить ионное и молекулярное уравнение происходящего гидролиза.

8.93. Составить ионные и молекулярные уравнения гидролиза сле-

дующих солей: K_2S , Cs_2CO_3 , $NiCl_2$, $Pb(CH_3COO)_2$. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы этих солей?

8.94. При смешивании растворов сульфата алюминия и карбоната натрия образуются $Al(OH)_3$ и CO_2 . Составить ионное и молекулярное уравнения гидролиза.

8.95. Какие из солей: $NaBr$, Na_2S , K_2CO_3 , $CoCl_2$, $(NH_4)_2CO_3$ – подвергаются гидролизу? Составить ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

8.96. Какие из солей: KNO_3 , $CrCl_3$, $Cu(NO_3)_2$, NaI – подвергаются гидролизу? Составить ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

8.97. Составить ионное и молекулярное уравнения гидролиза, происходящего при смешивании растворов $Cr(NO_3)_3$ и $(NH_4)_2S$ (образуются $Cr(OH)_3$ и H_2S).

8.98. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы следующих солей: K_3PO_4 , $Pb(NO_3)_2$, Na_2S ? Составить ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей.

8.99. Какие из солей: K_2CO_3 , $FeCl_3$, K_2SO_4 , $ZnCl_2$ – подвергаются гидролизу? Составить ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

8.100. При смешивании растворов $Al_2(SO_4)_3$ и Na_2S образуются $Al(OH)_3$ и H_2S . Выразить этот гидролиз ионным и молекулярным уравнениями.

8.101. Вычислить степень гидролиза ацетата калия в 0,1 М растворе и pH раствора.

8.102. Определить pH 0,02 н. раствора соды Na_2CO_3 , учитывая только первую степень гидролиза.

8.103. При pH < 3,1 индикатор метиловый красный окрашен в красный цвет, при pH > 6,3 – в желтый, при промежуточных значениях pH – в оранжевый цвет. Какова будет окраска индикатора в 0,1 М растворе бромида аммония?

8.104. Раствор дигидроортофосфата натрия NaH_2PO_4 имеет слабокислую, а раствор ортофосфата натрия Na_3PO_4 – сильнощелочную реакцию. Объяснить эти факты и мотивировать их соответствующими ионно-молекулярными уравнениями.

8.105. Раствор кислоты и раствор основания смешивают в эквивалентных соотношениях. Для каких из перечисленных пар (кислота + основание) раствор будет иметь нейтральную реакцию: а) $NH_4OH + HCl$; б) $NH_4OH + CH_3COOH$; в) $NaOH + HCl$; г) $NaOH + CH_3COOH$?

Глава 9

ОКИСЛИТЕЛЬНО–ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

§ 9.1. Окислительно-восстановительные реакции

Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов одного или нескольких элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называются *окислительно-восстановительными (ОВР)*.

Окисление – это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. *Восстановление* – это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом.

Окислителем является атом, молекула или ион, *принимающий электроны*. К окислителям относятся: кислород, фтор, озон; атомы с высокой степенью окисления, например, марганец (+7) в перманганате калия KMnO_4 , хром (+6) в дихромате калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, азот (+5) и сера (+6) в концентрированных азотной и серной кислотах. *Восстановителем* является атом, молекула или ион, *отдающий электроны*. Примерами восстановителей являются углерод, водород, оксид углерода CO , металлы, аммиак NH_3 , а также анионы галогенов: Cl^- , Br^- , I^- , сульфид-анион S^{2-} . Окислитель в процессе реакции восстанавливается, а восстановитель – окисляется.

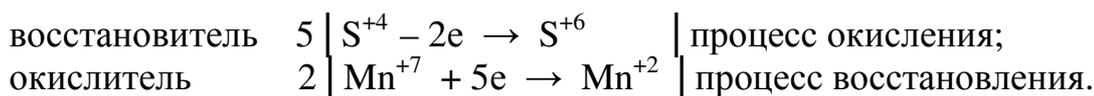
Степень окисления – условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что молекула состоит только из ионов.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Для составления уравнения окислительно-восстановительной реакции надо знать химические формулы исходных веществ и продуктов реакции. Исходные вещества известны, а продукты реакции устанавливаются экспериментально, либо на основании известных свойств элементов. Затем необходимо определить окислитель, восстановитель и число отдаваемых и присоединяемых электронов. Следует помнить, что число электронов, отдаваемых молекулами восстановителя, равно числу электронов, присоединяемых молекулами окислителя. Стехиометрические коэффициенты окислительно-восстановительной реакции подбирают используя либо *метод электронного баланса*, либо *метод электронно-ионного баланса* (последний называют также *методом полуреакций*).

Пример 1. Используя метод электронного баланса, составить уравнение окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме



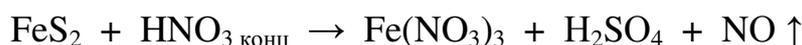
Находим восстановитель, окислитель и их степень окисления до и после реакции и составляем электронные уравнения:



Чтобы число отданных и принятых электронов совпадало, первое уравнение необходимо умножить на 5, а второе на 2. Таким образом, перед восстановителем (Na_2SO_3) и продуктом его окисления (Na_2SO_4) ставим коэффициент 5, а перед окислителем ($KMnO_4$) и продуктом его восстановления ($MnSO_4$) ставим коэффициент 2. Коэффициенты перед веществами, атомы которых не меняют свою степень окисления, находим обычным подбором. Окончательно уравнение реакции имеет вид

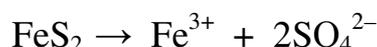


Пример 2. Используя метод электронно-ионного баланса, составить полное уравнение реакции окисления пирита концентрированной азотной кислотой, идущей по схеме

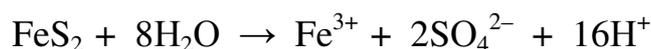


В методе электронно-ионного баланса электронные уравнения окисления и восстановления составляют не для атомов элементов, а для ионов, имеющих в растворе. Вещества малодиссоциирующие, плохо растворимые или выделяющиеся в виде газа пишут в молекулярной форме. Кроме того, уравнения полуреакций составляют с учетом среды, в которой протекает реакция. В зависимости от характера среды для уравнивания числа атомов Н и О в уравнения вводят: а) молекулы воды и ионы H^+ , если среда кислая; б) молекулы воды и гидроксид-ионы OH^- , если среда щелочная.

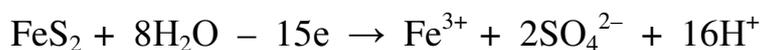
Рассмотрим полуреакцию окисления. Пирит FeS_2 – малорастворимое вещество, записывается в молекулярном виде. Молекула FeS_2 превращается в ион Fe^{3+} и два иона SO_4^{2-} :



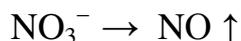
Для того, чтобы уравнивать кислород, в левую часть полуреакции добавим 8 молекул воды, а в правую для уравнивания введенных с водой атомов водорода – 16 ионов H^+ (среда кислая):



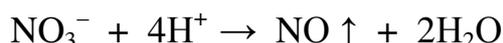
Заряд правой части равен (+15), заряд левой – (0), поэтому FeS_2 должен отдать 15 электронов:



Рассмотрим теперь полуреакцию восстановления. Нитрат-ион NO_3^- превращается в молекулу газа – NO :



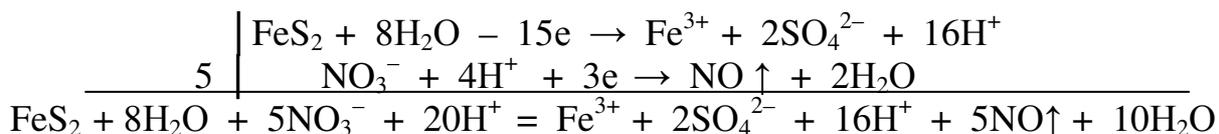
Для уравнивания числа атомов кислорода в правую часть полуреакции добавим 2 молекулы H_2O , к левой части тогда необходимо добавить 4 иона H^+ (среда кислая):



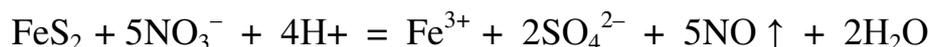
Заряд левой части равен (+3), заряд правой – (0), следовательно, нитрат-ион должен принять 3 электрона:



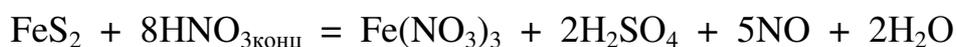
Чтобы число отданных и принятых электронов совпадало, второе уравнение необходимо умножить на 5. Суммируя уравнения полуреакций, окончательно имеем:



Сократив обе части на 16H^+ и $8\text{H}_2\text{O}$, получим сокращенное ионно-молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



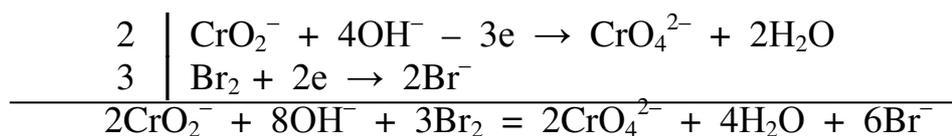
Добавив в обе части уравнения соответствующее количество ионов NO_3^- и H^+ , находим молекулярное уравнение реакции:



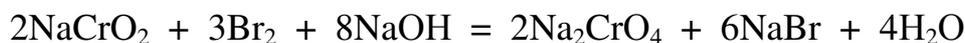
Пример 3. Используя метод электронно-ионного баланса, подобрать коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:



Составляем общий баланс электронов и частиц, учитывая, что реакция протекает в щелочной среде:

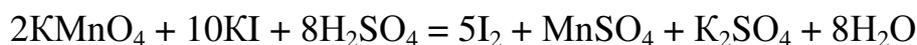


Записываем уравнение в окончательном молекулярном виде:



Различают три типа окислительно-восстановительных реакций.

В *межмолекулярных окислительно-восстановительных реакциях* атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе разных веществ. Например:



KMnO_4 – типичный окислитель, поскольку содержит элемент марганец в высшей степени окисления (+7); KI – типичный восстановитель, так как содержит элемент йод в низшей степени окисления (–1).

Во *внутримолекулярных реакциях* окислитель и восстановитель – *разные* атомы *одного* вещества. Например:

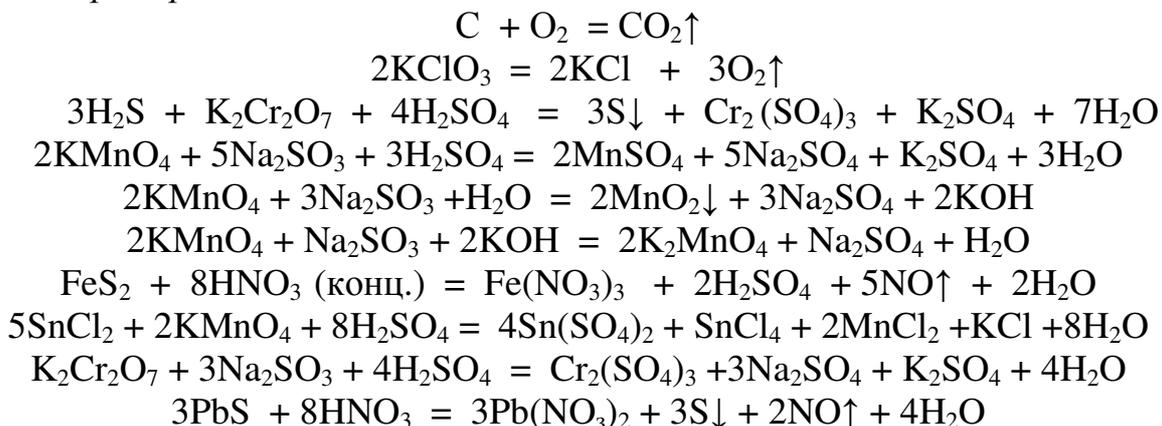


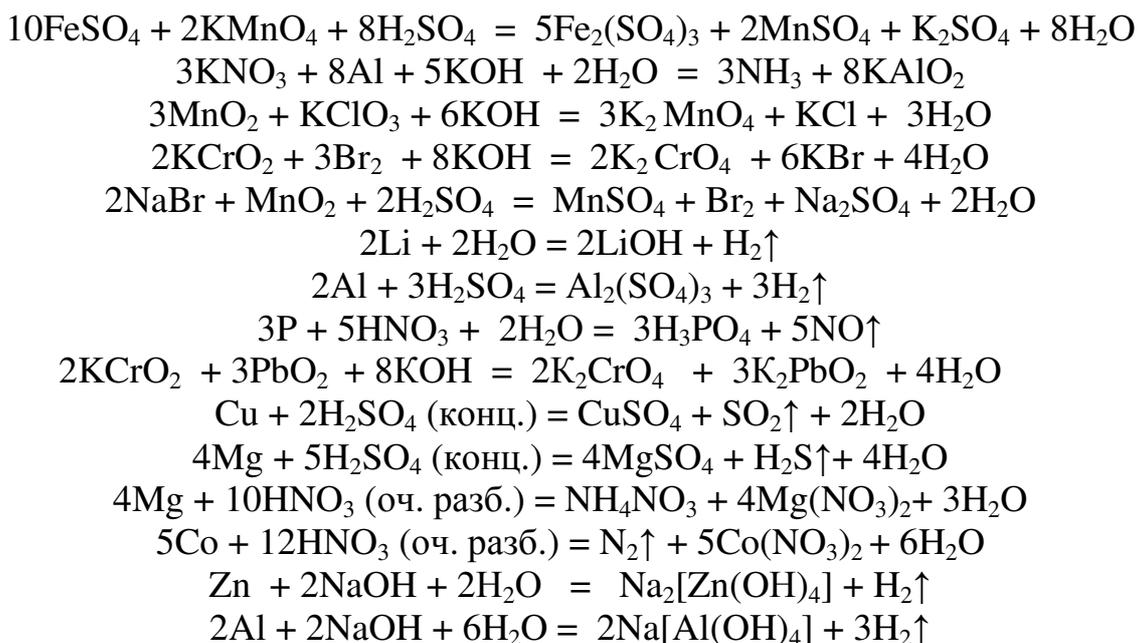
В этой реакции окислителем является атом хлора (+5), а восстановителем – атом кислорода (+2).

В реакциях *диспропорционирования*, или *самоокисления-самовосстановления* и окислителем, и восстановителем являются атомы одного и того же элемента в одной степени окисления, находящиеся в составе одной молекулы. Например:



Примеры ОВР.

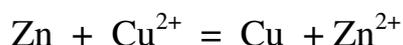




§ 9.2. Химические источники электрической энергии

Гальванический элемент. В окислительно-восстановительных реакциях переход электронов от восстановителя к окислителю происходит непосредственно при контакте частиц. Однако процессы окисления и восстановления можно пространственно отделить друг от друга и осуществить перенос электронов во внешней электрической цепи – через металлический проводник. При таком осуществлении окислительно-восстановительной реакции ее энергия будет превращена в электрическую, а устройство, с помощью которого происходит такое превращение, называется *гальваническим элементом* или *химическим источником тока*.

Классическим примером гальванического элемента является медно-цинковый элемент Даниэля-Якоби, работающий за счет энергии реакции



Элемент состоит из двух электродов – цинкового и медного, погруженных в растворы электролитов (ZnSO_4 и CuSO_4 соответственно). Между растворами устанавливается контакт с помощью пористой перегородки, которая не препятствует прохождению электрического тока.

При внесении пластинки металла в раствор его соли атомы поверхностного слоя металлической решетки в результате взаимодействия с сильно полярными молекулами воды переходят в раствор и образуют гидратированные ионы металла. С другой стороны, гидратированные ионы приобретают электроны на поверхности металла и образуют атомы. В конце концов на поверхности металла устанавливается равновесие

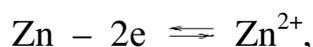


Положение данного равновесия зависит от ряда факторов, в том числе, от природы металла, концентрации ионов в электролите, температуры.

Установлено, что при прочих равных условиях, в случае цинкового электрода преобладает процесс перехода катионов Zn^{2+} в раствор. Электроны, остающиеся на поверхности металла, заряжают ее отрицательно. Ионы Zn^{2+} , перешедшие в раствор, испытывают электростатическое притяжение отрицательно заряженной пластинки цинка и располагаются у ее поверхности. В результате на границе металл – раствор образуется так называемый *двойной электрический слой*. В случае медного электрода преобладает процесс перехода ионов Cu^{2+} из раствора в кристаллическую решетку металла. Поверхность медной пластинки приобретает положительный заряд, а прилегающий к ней слой раствора заряжается отрицательно за счет избытка притянутых анионов SO_4^{2-} . Здесь также возникает двойной электрический слой.

Таким образом, в обоих случаях происходит пространственное разделение зарядов, а значит, возникает разность потенциалов между металлом и раствором его соли. Эта разность потенциалов называется *электродным потенциалом* (φ).

Если соединить оба электрода металлическим проводом, то цинк будет играть роль *анода*, т.е. электрода, отдающего электроны



а медь будет катодом



В цепи появится электрический ток. Во внешней цепи электроны движутся от цинка к меди, а в электролите движутся ионы: анионы SO_4^{2-} от меди к цинку (просачиваются через пористую перегородку), катионы Cu^{2+} и Zn^{2+} к меди.

Максимальное напряжение гальванического элемента, отвечающее обратимому протеканию проходящей в нем реакции, называется *электродвижущей силой* (ЭДС) элемента. ЭДС гальванического элемента (E) может быть представлена как разность двух электродных потенциалов, каждый из которых отвечает полуреакции, протекающей на одном из электродов. Так, для рассмотренного медно-цинкового гальванического элемента, э.д.с. выражается разностью

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}},$$

где φ_{Cu} и φ_{Zn} – потенциалы медного и цинкового электродов.

При вычислении электродвижущей силы меньший (в алгебраическом смысле) электродный потенциал вычитается из большего.

Зависимость электродного потенциала от концентрации веществ, участвующих в электродных процессах, и от температуры выражается *уравнением Нернста*. Уравнение Нернста для приближенных расчетов (активности заменены концентрацией ионов) имеет следующий вид:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{ок}}{C_{вос}},$$

где φ – электродный потенциал при данной концентрации ионов, В;
 φ° – стандартный электродный потенциал данного процесса, В;
 R – универсальная газовая постоянная, равна 8,314 Дж/(град·моль);
 T – абсолютная температура;
 z – число электронов, участвующих в данной электродной реакции;
 $C_{ок}$ – произведение концентраций веществ, участвующих в реакции в окисленной форме;
 $C_{вос}$ – произведение концентраций веществ, участвующих в реакции в восстановленной форме.

Подставляя в уравнение все численные значения коэффициентов и переходя к десятичным логарифмам, при температуре 25 °С получаем

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 2,3}{z \cdot 96500} \lg \frac{C_{ок}}{C_{вос}} = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_{ок}}{C_{вос}}.$$

Стандартным электродным потенциалом называется потенциал данного электродного процесса, измеренный в стандартных условиях, при концентрациях (активностях) всех участвующих в нем веществ, равных 1 моль/л.

Так как измерить абсолютный потенциал невозможно, электродные потенциалы измеряют по отношению к электроду сравнения – *стандартному (нормальному) водородному электроду*, потенциал которого принят равным нулю.

Значения стандартных электродных потенциалов приводятся в справочных таблицах. При этом процессы записывают так, чтобы восстановление было прямой реакцией. Если из всего ряда стандартных электродных потенциалов выделить электродные процессы вида



то получится так называемый *электрохимический ряд напряжений металлов* (табл. 9.1). Для сравнения в него помещают водород.

Ряд напряжений металлов характеризует свойства металлов. Чем более отрицателен электродный потенциал металла, тем он легче окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов. Каждый металл этого ряда, не разлагающий воду, вытесняет все следующие за ним металлы из растворов солей. Все металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, способны вытеснить его из растворов кислот, а стоящие за водородом его не вытесняют. Чем дальше в ряду напряжений расположены друг от друга два металла, тем большую ЭДС будет иметь составленный из них гальванический элемент.

При схематическом изображении гальванического элемента сначала указывают электрод с более отрицательным потенциалом, на котором происходит окисление, далее состав раствора, в который погружен этот электрод, затем состав второго раствора и, наконец, электрод с менее отрицательным потенциалом, на котором идет восстановление. Границы раздела фаз обозначают запятыми или вертикальными черточками, границу между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой.

Таблица 9.1

Электрохимический ряд напряжений металлов

| Электродный процесс | φ° , В | Электродный процесс | φ° , В |
|-----------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| $\text{Li}^{+} + e = \text{Li}$ | -3,045 | $\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$ | -0,403 |
| $\text{Rb}^{+} + e = \text{Rb}$ | -2,925 | $\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$ | -0,277 |
| $\text{K}^{+} + e = \text{K}$ | -2,924 | $\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$ | -0,250 |
| $\text{Cs}^{+} + e = \text{Cs}$ | -2,923 | $\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$ | -0,136 |
| $\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$ | -2,906 | $\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$ | -0,127 |
| $\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$ | -2,866 | $\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$ | -0,037 |
| $\text{Na}^{+} + e = \text{Na}$ | -2,714 | $2\text{H}^{+} + 2e = \text{H}_2$ | 0,000 |
| $\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$ | -2,370 | $\text{Sb}^{3+} + 3e = \text{Sb}$ | +0,200 |
| $\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$ | -1,662 | $\text{Bi}^{3+} + 3e = \text{Bi}$ | +0,215 |
| $\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$ | -1,603 | $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ | +0,337 |
| $\text{Zr}^{4+} + 4e = \text{Zr}$ | -1,580 | $\text{Cu}^{+} + e = \text{Cu}$ | +0,521 |
| $\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$ | -1,180 | $\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$ | +0,790 |
| $\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}$ | -1,180 | $\text{Ag}^{+} + e = \text{Ag}$ | +0,799 |
| $\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$ | -0,913 | $\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$ | +0,854 |
| $\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$ | -0,763 | $\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$ | +1,190 |
| $\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$ | -0,744 | $\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$ | +1,498 |
| $\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$ | -0,440 | $\text{Au}^{+} + e = \text{Au}$ | +1,691 |

Применение химических источников тока. Сегодня мы используем современные компактные источники тока, простейшими из которых являются «батарейки» (рис. 9.1).

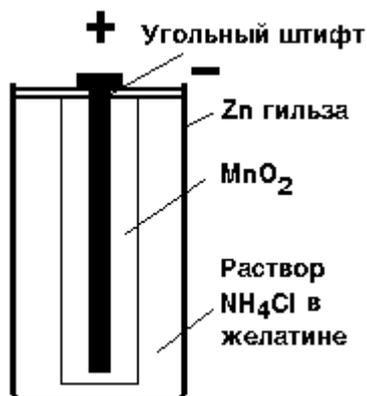
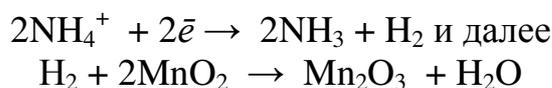


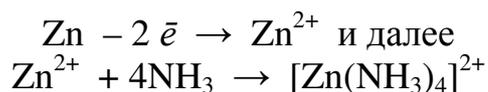
Рис. 9.1. Химический источник постоянного тока

Обычные «батарейки» содержат графитовый (угольный) стержень в цинковом стакане (гильзе), между которыми расположена масса электролита на основе диоксида марганца и хлорида аммония.

На угольном электроде (+) протекают реакции



Реакции на цинковой гильзе (-)



Максимальное напряжение на батарейках колеблется в пределах 1,5 – 1,8 В. Рассмотренный источник тока относится к так называемым гальваническим *первичным элементам*. Такие устройства используют для прямого преобразования химической энергии заключенных в них реагентов в электрическую. После расхода реагентов (окислителя и восстановителя) элемент не может больше работать, таким образом, это источник тока одноразового действия непрерывного или с перерывами.

Используют также химические источники тока многократного действия с обратимой реакцией ячейки – *аккумуляторы*. В аккумуляторах под действием внешнего источника тока накапливается (аккумулируется) химическая энергия, которая затем переходит в электрическую. Процесс накопления химической энергии называют зарядом аккумулятора, процесс превращения химической энергии в электрическую – разрядом аккумуля-

тора. Эти процессы осуществляются многократно. В качестве примера приведем автомобильный аккумулятор, принцип действия которого показан на рис. 9.2.

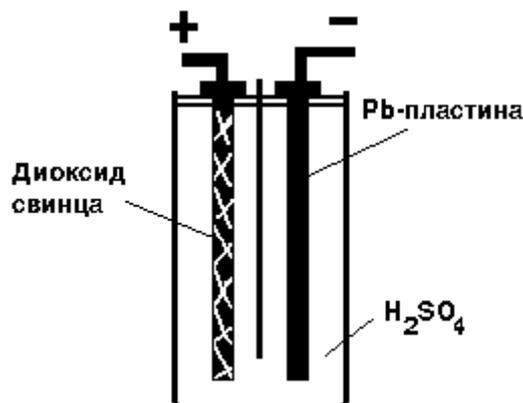
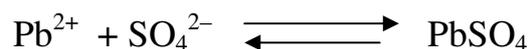
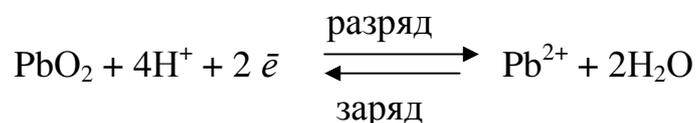


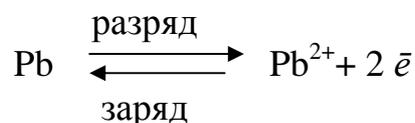
Рис. 9.2. Свинцовый аккумулятор

Аккумулятор состоит из двух пористых свинцовых пластин, поры одной из которых заполнены пастой из смеси оксидов свинца с общей формулой PbO_2 , а другой – губчатым свинцом. Пластины погружены в 30 – 40 %-ный раствор серной кислоты.

Плюс-пластина



Минус-пластина



Обычно такой аккумулятор имеет шесть элементов и обладает разностью потенциалов 12 В (автомобильный). Он прост в эксплуатации, однако выдерживает относительно небольшое число циклов заряда – разряда (около 300).

§ 9.3. Электролиз

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий в растворе или расплаве электролита при пропускании через него электрического тока. Для этого в электролит опускают два электрода, один из которых подключен к положительному, а другой – отрицательному полюсу внешнего источника тока. При этом катионы устремляются к отрицательно заряженному электроду, называемому *катодом*, а анионы направляются к положительно заряженному электроду – *аноду* (рис. 9.3).

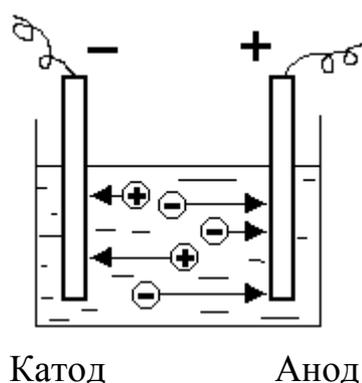


Рис. 9.3. Электролизер

При контакте ионов с электродами происходят окислительно-восстановительные реакции за счет перехода электронов. На *аноде* анионы отдают свои электроны – идет полуреакция *окисления*. На *катоде*, наоборот, катионы приобретают электроны, *восстанавливаясь* и выделяясь, например, на нем в виде металла.

При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую.

Различают электролиз с активными электродами (Cu, Fe и др.), которые могут участвовать в электролизе, растворяясь в электролите, и электролиз с инертными электродами (Pt, графит и др.), которые не участвуют в окислении-восстановлении.

Для того, чтобы пошел электролиз, а не просто миграция ионов к электродам, во внешней цепи необходимо создать разность потенциалов, *превышающую* разность потенциалов протекающей в электролите окислительно-восстановительной реакции. Эта разность потенциалов называется *напряжением разложения* $U_{разл}$ и дополнительно зависит от плотности тока i , pH среды, *поляризации электродов*, величины тока и других факторов, что можно записать в общем виде следующим образом:

$$U_{разл} > E + \Delta E(i, pH\dots).$$

Поляризацией электродов называется изменение потенциалов электродов, наблюдаемое при прохождении электрического тока через электрохимическую систему.

Поляризация электродов в большинстве своем ухудшает процесс электролиза, занижая электродные потенциалы и повышая тем самым расход электроэнергии. Различают *концентрационную* и *электрохимическую* поляризацию. Первая проявляется себя блокировкой продуктами реакции поверхности электрода, затрудняя доступ новых порций реагирующих веществ. С ростом плотности тока это явление усугубляется. Электрохимическая поляризация, или *перенапряжение*, проявляется себя в том случае, если лимитирующей стадией электродного процесса является перенос электронов через границу раздела фаз электрод – раствор, то есть, собственно электрохимическая стадия.

Процесс электролиза подчиняется закону Фарадея, по которому *масса выделяемого на электроде вещества m пропорциональна его молярной массе эквивалентов, силе тока и времени его протекания.*

$$m = \frac{M_{eq} \cdot I \cdot t}{F},$$

где m – масса образовавшегося на электроде вещества, г;

M_{eq} – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;

I – сила тока в цепи, А;

t – время, с;

F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль.

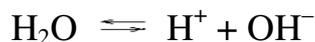
Электролиз в водных растворах протекает сложнее, чем в расплавах. В растворе всегда находятся продукты диссоциации воды H^+ и OH^- , которые конкурируют с ионами растворенного электролита за разрядку на электроде. Существует следующее правило: **на катоде в первую очередь будут восстанавливаться катионы, имеющие наибольший электродный потенциал, а, соответственно, на аноде, будут окисляться анионы, имеющие наименьший электродный потенциал.**

Пример. Рассмотрим электролиз 1 М водного раствора хлорида натрия в нейтральной среде. Используются инертные графитовые электроды.

Р е ш е н и е. В растворе присутствуют катионы натрия и водорода за счет диссоциации хлорида натрия



и воды



Для решения вопроса, какие из этих катионов будут разряжаться на катоде в первую очередь, надо сравнить их электродные потенциалы, которые можно рассчитать по уравнению Нернста. Уравнение полуреакции восстановления натрия



а потенциал данного процесса $\varphi_{\text{Na}^+/\text{Na}} = \varphi^{\circ}_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,714 \text{ В}$.

Для катиона водорода



Потенциал водородного электрода рассчитывается по уравнению

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ рН} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В}.$$

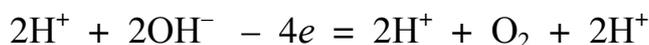
Проведенные расчеты показывают, что потенциал водорода больше потенциала натрия, поэтому, согласно вышеприведенному правилу, на катоде будет восстанавливаться *водород*.

Расчет можно было не проводить, воспользовавшись электрохимическим рядом напряжений металлов в водных растворах Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb **H** Sb Bi Cu Hg Ag Pd Pt Au и правилом: что стоит слева в этом ряду, то и будет разряжаться в первую очередь.

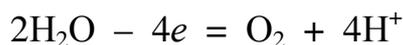
Рассмотрим процессы, протекающие на аноде. Здесь могут окисляться анионы OH^- и Cl^- . Рассчитаем по выше использованной схеме их электродные потенциалы, предварительно записав схемы полуреакций. Для хлорида это выглядит следующим образом:



Анионы OH^- в нейтральной среде окисляются по следующей полуреакции:



или, что то же самое



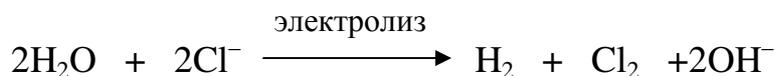
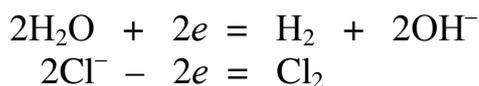
Расчет потенциалов по уравнению Нернста дает

$$\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = \varphi^{\circ}_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ В};$$

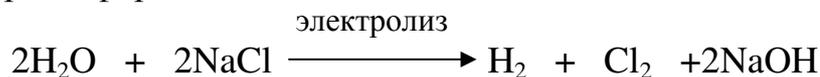
$$\varphi_{\text{O}_2,4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}} = \varphi^{\circ}_{\text{O}_2,4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}} - 0,059\text{рН} = 1,227 - 0,413 = 0,814 \text{ В}.$$

Так как получен большой потенциал для хлора, чем для воды, то следует ожидать выделение кислорода. Тем не менее, в данном случае будет выделяться хлор, а не кислород. Эта аномалия связана с материалом анода (использовался графит, который обладает большим перенапряжением по отношению к воде и тем самым тормозит ее окисление).

В итоге на катоде выделяется водород, на аноде – хлор, а вблизи катода образующийся избыток анионов OH^- компенсируются катионами Na^+ , давая гидроксид натрия. Общее ионное уравнение электролиза получим сложением полуреакций на катоде и на аноде



или в молекулярной форме



Эта реакция широко используется в промышленности для получения, в первую очередь, щелочи и хлора, а также водорода.

Характер реакций, протекающих на аноде, зависит как от присутствия воды, так и от материала анода. Обычно аноды подразделяют на нерастворимые и растворимые. Первые изготавливаются из инертных материалов: графита, платины, иридия; вторые – из меди, серебра, цинка, кадмия, никеля, титана, нержавеющей стали и других металлов.

На *нерастворимом* аноде в процессе электролиза происходит окисление анионов или молекул воды. При этом анионы бескислородных кислот (например, S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- , но не F^-) при их достаточной концентрации легко окисляются. Если же раствор содержит анионы кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} и др.), то на аноде окисляются молекулы воды с выделением кислорода.

Растворимый анод при электролизе сам подвергается окислению, отдавая электроны во внешнюю цепь. Типичным примером электролиза с растворимым анодом служит очистка от примесей (рафинирование) меди. В раствор сульфата меди опускаются два медных электрода. При пропускании тока на катоде наращивается чистая медь, а массивная анодная болванка постепенно растворяется. Примеси выпадают на дно.

Растворимые электроды используются в *гальванотехнике* при меднении, золочении, серебрении, никелировании, лужении и хромировании.

§ 9.4. Электрохимическая коррозия металлов

Коррозия – это разрушение металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.

Химическая коррозия – это разрушение металла в результате протекания окислительно-восстановительных реакций без возникновения электрического тока. Она характерна для сред, не проводящих электрический ток (газы, жидкие неэлектролиты). Например, в случае газовой коррозии металла при высоких температурах под действием O_2 , SO_2 , H_2S , галогенов на поверхности металла образуются соответствующие соединения –

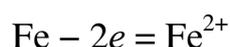
оксиды, сульфиды, галогениды. От газовой коррозии сильно разрушаются лопатки газовых турбин, сопла ракетных двигателей, арматура печей.

Электрохимическая коррозия. Электрохимическая коррозия протекает в среде электролитов (морская, речная вода, влажный грунт, воздух, туман и т.п.), ей способствуют кислород O_2 , и кислотные катионы H^+ , которые растворяют металл по реакции $Me - ne = Me^{n+}$. Этот вид коррозии наиболее распространен.

Электрохимической коррозией называется разрушение металла в результате действия образовавшегося тем или иным путем гальванического элемента. Большая часть электрохимических коррозионных процессов состоит из двух электрохимических реакций, протекающих одновременно на одном и том же электроде с одинаковой скоростью.

Рассмотрим их на примере растворения железа в соляной кислоте.

При погружении железной пластины в раствор HCl положительные ионы железа переходят из металла в раствор, благодаря чему на нем создается избыток электронов



Если бы электроны далее не расходовались, то эта реакция быстро закончилась бы после образования двойного электрического слоя на границе между электродом и раствором, как это имеет место при погружении металлической пластины в раствор соли. Но в данном случае железный электрод, имеющий избыток электронов, находится в растворе кислоты, содержащей ионы H^+ . Поэтому на нем, как и на любом катоде, подключенном к внешнему источнику тока, возможна вторая электрохимическая реакция:



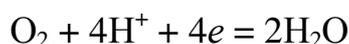
При установившемся равновесии скорость обеих электрохимических реакций будет одинакова, а потенциал электрода примет какое-то промежуточное значение между равновесными потенциалами водорода и железа. В рассмотренном примере коррозия железа происходит за счет действия гальванического элемента



Если в растворе HCl присутствует растворенный кислород, то коррозия железа происходит в результате действия гальванического элемента

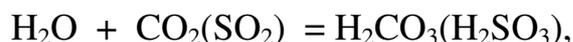


При работе такого элемента железо переходит в раствор, а кислород восстанавливается с образованием воды

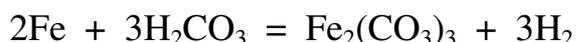


Первый случай коррозии, когда окислителем являются ионы водорода, принято называть коррозией с водородной деполяризацией. Вторым случаем, где окислителем служит кислород, принято называть коррозией с кислородной деполяризацией.

Во влажном воздухе на поверхности железа конденсируется влага. Примеси CO_2 , SO_2 и др. образуют кислоты, например, угольную (сернистую)



которая взаимодействует с железом



Растворенный в воде кислород ускоряет электрохимическую коррозию за счет реакции окисления



Следует отметить, что многие металлы в чистом виде корродируют очень медленно. Например, химически чистый цинк проявляет очень большую стойкость в щелочных растворах. Но достаточно добавить к нему даже сотые доли процента железа, как скорость коррозии возрастет в сотни и даже тысячи раз. Объясняется это образованием короткозамкнутого гальванического элемента, в котором цинк будет являться анодом, а железо – катодом (рис. 9.4).

При работе такого элемента цинк будет растворяться, на примеси железа будет выделяться водород. Этому обстоятельству благоприятствует тот факт, что перенапряжение при выделении водорода на железе значительно ниже, чем на цинке.

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,763 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ = -0,440 \text{ В}$$

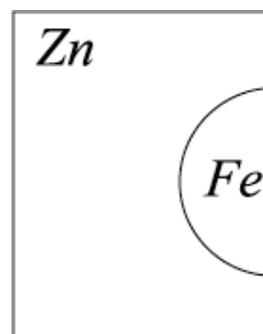
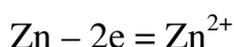


Рис.9.4. Цинк-железный микрогальванический элемент

Защита металлов от электрохимической коррозии. Существуют различные способы защиты металлов от электрохимической коррозии. Приведем важнейшие из них.

Создание защитных поверхностных металлических покрытий. В зависимости от того, является ли защищаемый материал по отношению к покрывающему катодом или анодом различают катодные и анодные покрытия. В случае *катодного покрытия* (рис.9) при наличии изъянов коррозионному воздействию будет подвергаться металл покрытия *Zn*, а на защищаемом металле будет происходить восстановительный процесс, препятствующий коррозии.

Анодный процесс (Zn):
 $Zn - 2e = Zn^{2+}$

Катодный процесс (Fe):
 $2H^+ + 2e = H_2$

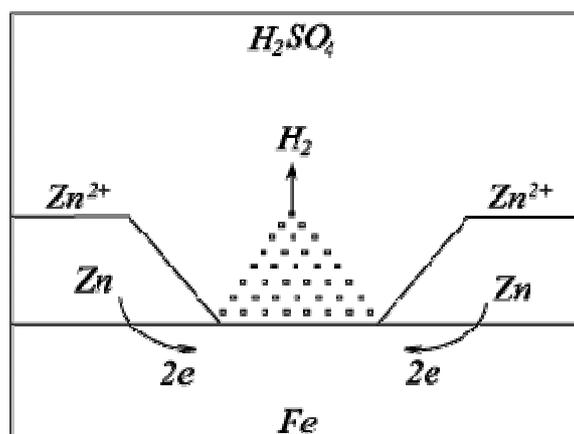


Рис. 9.5. Схема коррозии железа в кислотном растворе при катодном покрытии

При *анодном покрытии* (рис. 9.6) в аналогичных условиях, наоборот, будет разрушаться защищаемый металл (Fe). Поэтому для анодного покрытия подбирают обычно металл, имеющий, во-первых, хорошую адгезию к защищаемому металлу, во-вторых, повышенную стойкость к химической коррозии. Таким требованиям удовлетворяют, например, олово и кобальт по отношению к железу.

Анодный процесс (Fe):
 $Fe - 2e = Fe^{2+}$

Катодный процесс (Sn):
 $2H^+ + 2e = H_2$

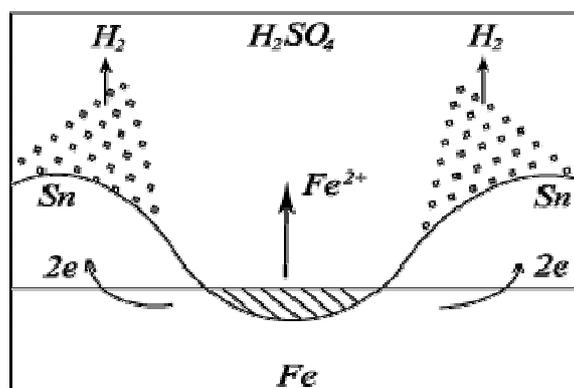


Рис. 9.6. Схема коррозии железа в кислотном растворе при анодном покрытии

Протекторная защита (рис. 9.7) применяется для защиты конструкций, работающих в среде электролита (морская вода, почвенная вода и т.д.). Сущность ее заключается в том, что защищаемую конструкцию подсоединяют к *протектору* – более активному металлу, который является анодом и разрушается, тем самым предохраняя от разрушения основную конструкцию. В качестве протектора используют цинк, магний, алюминий и их сплавы.

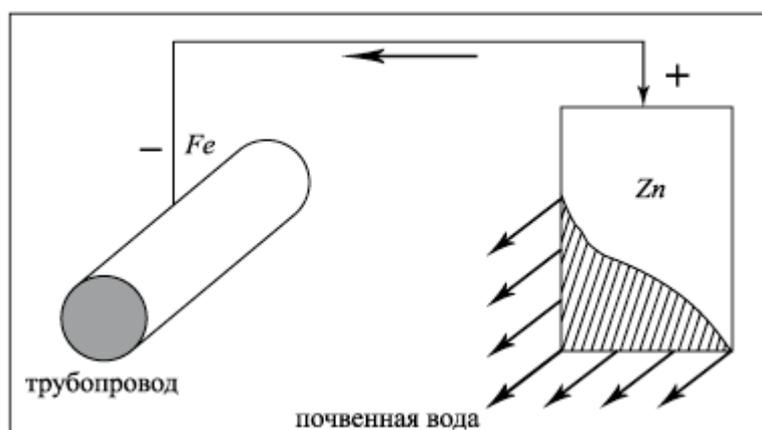


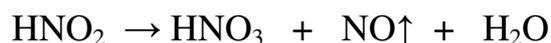
Рис. 9.7. Схема протекторной защиты стального трубопровода цинком в почве

Катодная защита. Для этого применяют внешние источники постоянного тока (станции катодной защиты). К защищаемой металлической конструкции, например, нефтепроводу, присоединяют отрицательный полюс, а положительный – к металлической болванке, закопанной в землю. В результате на трубопроводе создается избыток электронов, превращая его в катод. Болванка же отдает свои электроны источнику тока, становясь анодом – она окисляется и разрушается.

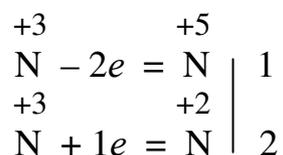
От всех видов коррозии предохраняют *защитные покрытия*. Используются неметаллические покрытия в виде слоя полимеров, краски или металлические покрытия металлами, обладающими хорошей адгезией (олово, золото, серебро, никель, хром), которые наносят электролитическим способом. При разрушении покрытий, металл подвергается интенсивной коррозии.

§ 9.5. Решение типовых задач

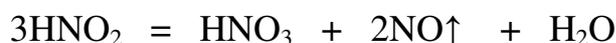
Задача 9.1. Составить уравнение реакции диспропорционирования азотистой кислоты: методом электронного баланса



Р е ш е н и е. Здесь в роли и восстановителя, и окислителя выступает азот, поэтому уравнения электронных переходов приобретают следующий вид:



Таким образом, перед азотистой кислотой необходимо поставить коэффициент 3 (одна молекула работает как восстановитель и две – как окислитель), перед азотной кислотой – 1 и перед оксидом азота – 2:

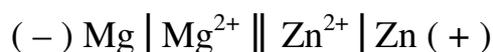


Задача 9.2. Составить схему гальванического элемента, в котором электродами являются магниевая и цинковая пластинки, опущенные в растворы их ионов с активной концентрацией 1 моль/л. Написать уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в этом гальваническом элементе, и вычислить его ЭДС.

Р е ш е н и е. Магний имеет меньший стандартный потенциал (–2,37 В) и, следовательно, является анодом, на котором протекает окислительный процесс: $\text{Mg} - 2e = \text{Mg}^{2+}$.

Цинк, стандартный потенциал которого больше (–0,763 В), является катодом, т.е. электродом, на котором протекает восстановительный процесс: $\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$.

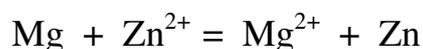
Схема данного гальванического элемента



Так как концентрация ионов в растворах равна 1 моль/л, то ЭДС элемента равна разности стандартных потенциалов двух его электродов (логарифмический член уравнения Нернста обращается в ноль):

$$\text{ЭДС} = \varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \varphi^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -0,763 - (-2,37) = 1,607 \text{ В.}$$

Уравнение реакции, которая лежит в основе работы данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронные уравнения анодного и катодного процессов:



Задача 9.3. Магниевую пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равен $-2,41$ В. Вычислить концентрацию ионов магния в моль/л.

Решение. Согласно уравнению Нернста

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = \varphi^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Mg}^{2+}],$$

$$-2,41 = -2,37 + 0,0295 \lg[\text{Mg}^{2+}],$$

отсюда $\lg[\text{Mg}^{2+}] = -1,356$, а $[\text{Mg}^{2+}] = 4,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Задача 9.4. Составить схемы электролиза водных растворов солей с инертными электродами: 1) KCl, 2) CuCl₂, 3) CuSO₄, 4) Ni(NO₃)₂.

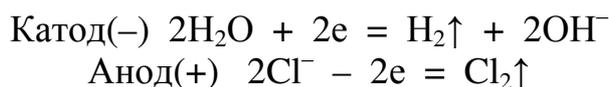
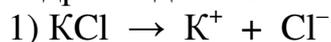
Решение. В водных растворах электролитов помимо ионов, образующихся электролитами, имеются ионы, образующиеся в результате диссоциации воды:



которые также могут принимать участие в электролизе. Кроме того, электрохимическому разложению могут подвергаться и молекулы воды.

Легкость восстановления катионов на катоде соответствует ряду напряжений металлов. Катионы, имеющие малые величины стандартных электродных потенциалов (от Li до Al) не восстанавливаются на катоде, а вместо них происходит восстановление молекул воды. Катионы металлов, у которых стандартный электродный потенциал больше, чем у водорода (Cu²⁺, Ag⁺, Hg⁺², Pt²⁺ и т.д.) при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде. В случае, когда катионы металлов расположены в ряду напряжений между алюминием и водородом, при электролизе их восстановление на катоде происходит одновременно с молекулами воды.

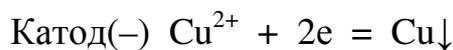
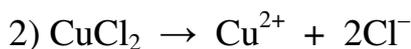
На аноде в водных растворах в первую очередь происходит окисление ионов галогенов или сульфид-иона, а если их нет, то происходит окисление гидроксид-ионов или молекул воды.



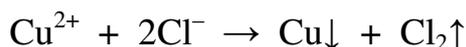
Суммарное уравнение процесса электролиза:



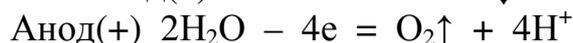
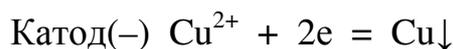
или в молекулярной форме



Суммарное уравнение процесса электролиза:



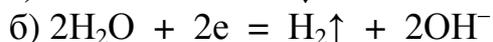
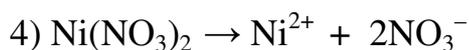
или в молекулярной форме



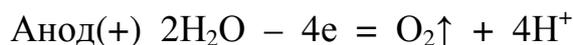
Суммарное уравнение процесса электролиза:



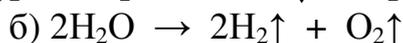
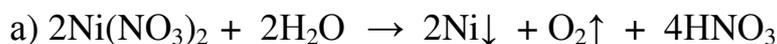
или в молекулярной форме



Эти два процесса идут на катоде одновременно и независимо друг от друга. Соотношение между ними зависит от соотношения концентраций ионов никеля и ионов водорода, а также от напряжения и силы тока.



Суммарные уравнения электролиза:



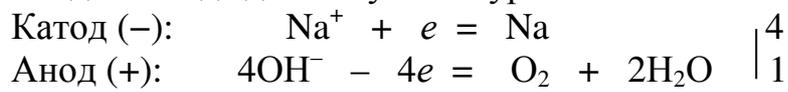
Реакции а) и б) идут параллельно. Сначала преимущественно идет процесс а), но затем концентрация ионов никеля в растворе уменьшается, а концентрация ионов водорода увеличивается и усиливается интенсивность процесса б).

Задача 9.5. Составить уравнение реакции электролиза расплава гидроксида натрия.

Р е ш е н и е. В расплаве гидроксид натрия диссоциирует, образуя только два типа ионов, которые и будут разряжаться на электродах.



На катоде, куда пойдут катионы, будет происходить восстановление катионов натрия, а на аноде – окисление анионов OH^- . Суммируем полуреакции на катоде и аноде для получения уравнения в ионной форме



или в молекулярной форме



Продуктами реакции будут – металлический натрий (стекает с катода) и газообразный кислород (выделяется на аноде).

Задача 9.6. Чему равна сила тока при электролизе раствора в течение 1 ч 40 мин 25 с, если на катоде выделилось 1,4 л водорода при нормальных условиях?

Р е ш е н и е. Сила тока определяется по закону Фарадея

$$I = \frac{m \cdot F}{M_{eq} \cdot t}$$

Молярная масса эквивалента водорода равна единице. Массу водорода можно определить, зная, что при нормальных условиях 1 моль, то есть, 2 г водорода занимают 22,4 л. Тогда 1,4 л будут иметь массу

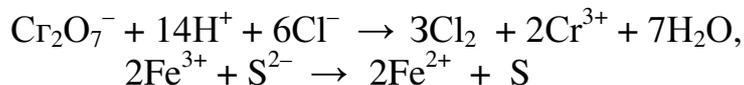
$$m = (2 \cdot 1,4) / 22,4 = 0,125 \text{ г.}$$

Подставив все найденные значения в формулу закона Фарадея получим

$$I = \frac{0,125 \cdot 96500}{1 \cdot 6025} = 2 \text{ А.}$$

§ 9.6. Контрольные задачи

9.1. Составить электронные и молекулярные уравнения для следующих реакций, выраженных ионными уравнениями:

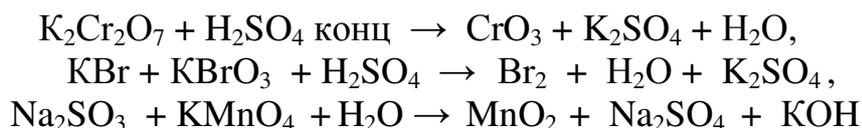


9.2. Реакции выражаются схемами:



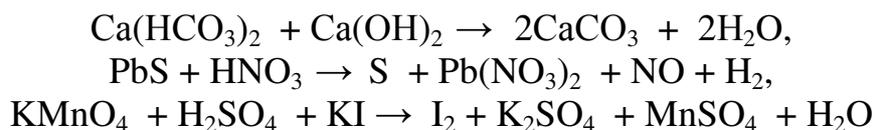
Составить электронные уравнения. Для каждой реакции указать, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем. Подобрать коэффициенты в уравнениях реакций.

9.3. Какие из приведенных реакций, протекающих по схемам, являются окислительно-восстановительными?

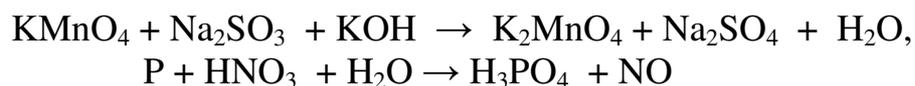


Составить электронные уравнения. Расставить коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. Для каждой из этих реакций укажите, какое вещество является окислителем, какое восстановителем.

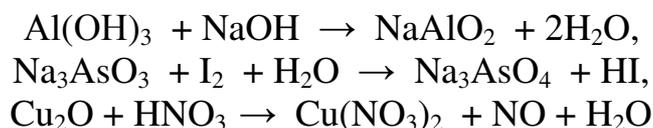
9.4. См. условие задачи **9.3.**



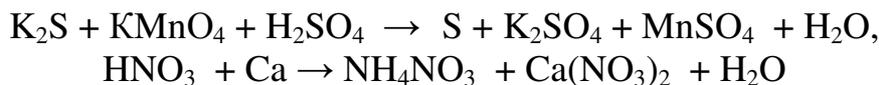
9.5. См. условие задачи **9.2.**



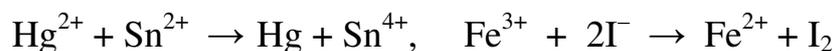
9.6. См. условие задачи **9.3.**



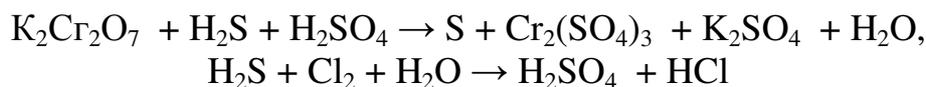
9.7. См. условие задачи **9.2.**



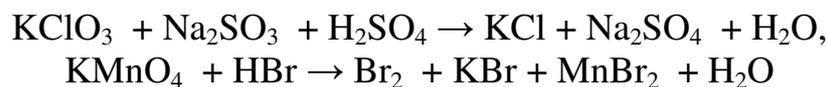
9.8. См. условие задачи **9.1.**



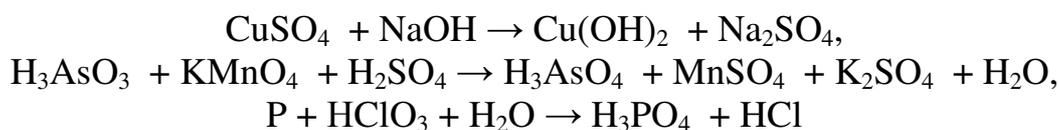
9.9. См. условие задачи **9.2.**



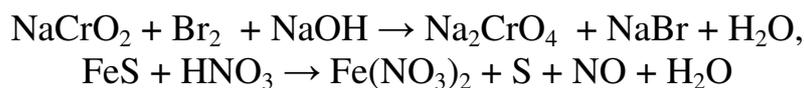
9.10. См. условие задачи **9.2.**



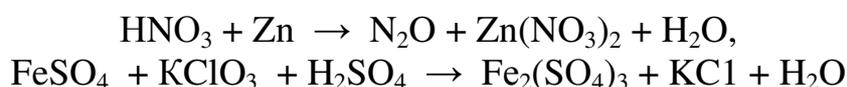
9.11. См. условие задачи **9.3.**



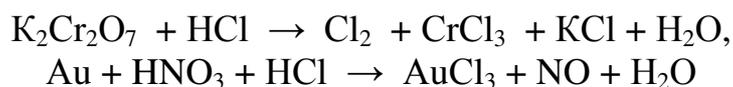
9.12. См. условие задачи **9.2.**



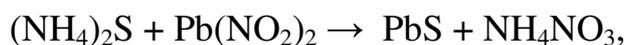
9.13. См. условие задачи **9.2.**

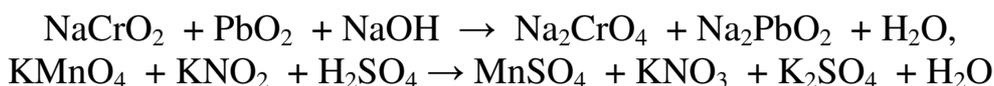


9.14. См. условие задачи **9.2.**



9.15. См. условие задачи **9.3.**

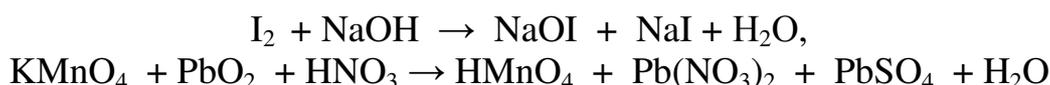




9.16. См. условие задачи **9.2.**



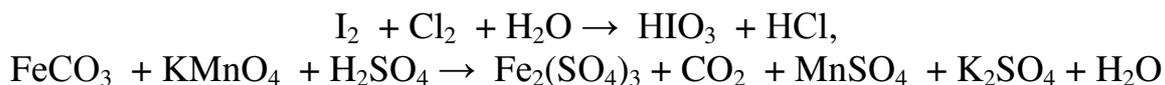
9.17. См. условие задачи **9.2.**



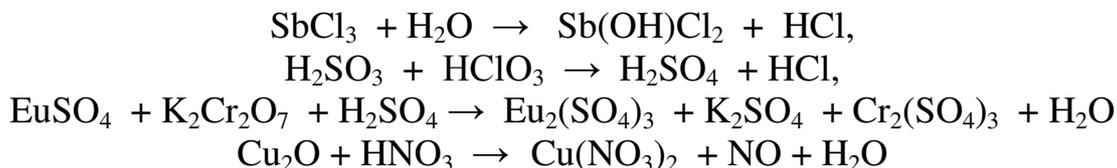
9.18. См. условие задачи **9.1.**



9.19. См. условие задачи **9.2.**



9.20. См. условие задачи **9.3.**



9.21. В два сосуда с голубым раствором медного купороса поместили: в первый цинковую пластинку, а во второй серебряную. В каком сосуде цвет раствора постепенно пропадает? Почему? Составить электронные и молекулярные уравнения соответствующей реакции.

9.22. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) CuSO_4 ; б) MgSO_4 ; в) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Почему? Составить электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

9.23. При какой концентрации ионов Zn^{2+} (в моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала?

9.24. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса кадмиевой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) AgNO_3 ; б) ZnSO_4 ; в) NiSO_4 ? Почему? Составить электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

уравнения соответствующих реакций.

9.25. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал – 1,23 В. Вычислить концентрацию ионов Mn^{2+} в моль/л.

9.26. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель – отрицательный электрод, в другом – положительный.

9.27. Потенциал серебряного электрода в растворе $AgNO_3$ составил 95% от величины его стандартного электродного потенциала. Чему равна концентрация ионов Ag^+ в моль/л?

9.28. Никелевый и кобальтовый электроды опущены соответственно в растворы $Ni(NO_3)_2$ и $Co(NO_3)_2$. В каком соотношении должна быть концентрация ионов этих металлов, чтобы потенциалы обоих электродов были одинаковыми?

9.29. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, а в другом – анодом. Написать для каждого из элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

9.30. При какой концентрации ионов Cu^{2+} в моль/л значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода?

9.31. Какой гальванический элемент называется концентрационным? Составить схему, написать электронные уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных первый в 0,01 н, а второй – в 0,1 н растворы $AgNO_3$.

9.32. Рассчитать электродные потенциалы магния в растворе его соли при концентрациях иона Mg^{2+} 0,1; 0,01; 0,001 моль/л.

9.33. Вычислить потенциал свинцового электрода в насыщенном растворе $PbBr_2$, если $[Br^-] = 1$ моль/л, а $PP(PbBr_2) = 9,1 \cdot 10^{-6}$.

9.34. Составить схему, написать электронные уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[Pb^{2+}] = [Mg^{2+}] = 0,01$ моль/л.

9.35. Железная и серебряная пластины соединены внешним проводником и погружены в раствор серной кислоты. Составить схему данного гальванического элемента и написать электронные уравнения процессов, происходящих на аноде и катоде.

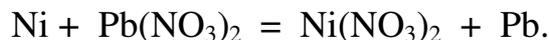
9.36. Какие реакции протекают у электродов в гальванических элементах, образованных: а) железом и оловом; б) оловом и медью, погруженными в растворы их солей?

9.37. Цинк покрыт медью. Что будет окисляться при коррозии в случае разрушения поверхности? Почему?

9.38. Алюминий склепан с железом. Какой из металлов будет подвергаться коррозии? Почему?

9.39. Какие химические процессы протекают при зарядке и разрядке свинцового аккумулятора?

9.40. Составить схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению



Вычислить ЭДС элемента при $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$; $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0001$ моль/л.

9.41. Электролиз раствора K_2SO_4 проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составить электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, вычислить объем выделяющихся на электродах веществ.

9.42. Составить электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе растворов AlCl_3 , NiSO_4 . В обоих случаях анод угольный.

9.43. При электролизе раствора CuSO_4 на аноде выделилось 168 см^3 кислорода, измеренного при нормальных условиях. Сколько граммов меди выделилось на катоде?

9.44. Сколько граммов воды разложилось при электролизе раствора Na_2SO_4 при силе тока 7 А в течение 5 ч?

9.45. Электролиз раствора нитрата серебра проводили при силе тока 2 А в течение 4 ч. Сколько граммов серебра выделилось на катоде?

9.46. Электролиз раствора сульфата некоторого металла проводили при силе тока 6 А в течение 45 мин, в результате чего на катоде выделилось 5,49 г металла. Вычислить молярную массу эквивалента металла.

9.47. Составить электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора KOH , расплава KOH .

9.48. Электролиз раствора сульфата цинка проводили в течение 5 ч, в результате чего выделилось 6 л кислорода, измеренного при нормальных условиях. Вычислить силу тока.

9.49. Составить электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в случае угольного анода; в случае алюминиевого анода.

9.50. Какие вещества и в каком количестве выделяются на угольных электродах при электролизе раствора NaI в течение 2,5 ч, если сила тока равна 6 А?

9.51. При электролизе раствора AgNO_3 масса серебряного анода уменьшилась на 5,4 г. Сколько кулонов электричества израсходовано на этот процесс?

9.52. Какие вещества и в каком количестве выделяются на угольных электродах при электролизе раствора KBr в течение 1 ч 35 мин при силе тока 15 А?

9.53. Составить электронные уравнения процессов, происходящих на аноде при электролизе CuCl_2 , если а) анод медный; б) анод угольный.

9.54. На электролиз раствора CaCl_2 израсходовано 10722,2 Кл электричества. Вычислить массу выделяющихся на угольных электродах и образующихся возле катода веществ.

9.55. Составить электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора KCl ; расплава KCl .

9.56. Сколько времени проводят электролиз раствора электролита при силе тока 5 А, если на катоде выделяется 0,1 моль эквивалентов вещества? Какая масса вещества выделится на аноде?

9.57. При электролизе растворов MgSO_4 и ZnCl_2 , соединенных последовательно с источником тока, на одном из катодов выделилось 0,25 г водорода. Сколько граммов вещества выделится на другом катоде; на анодах?

9.58. Чему равна сила тока, если при электролизе раствора MgCl_2 в течение 30 мин на катоде выделилось 8,4 л водорода, измеренного при нормальных условиях? Вычислить массу вещества, выделяющегося на аноде.

9.59. Сколько граммов H_2SO_4 образуется возле анода при электролизе раствора Na_2SO_4 , если на аноде выделяется 1,12 л кислорода, измеренного при нормальных условиях? Вычислить массу вещества, выделяющегося на катоде.

9.60. Вычислить силу тока, зная, что при электролизе раствора KOH в течение 1 ч 15 мин 20 с на аноде выделилось 6,4 г кислорода. Какое вещество и какой массы выделяется на катоде?

9.61. Как происходит коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов.

9.62. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Однако, если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дать этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Написать уравнение протекающей химической реакции.

9.63. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов.

9.64. Если пластинку из чистого цинка опустить в разбавленную кислоту, то начинающееся выделение водорода вскоре почти прекращается. Однако при прикосновении к цинку медной палочкой на последней начинается бурное выделение водорода. Дать этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Написать уравнение протекающей химической реакции.

9.65. В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Привести пример протекторной защиты никеля в электролите,

содержащем растворенный кислород. Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов.

9.66. Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя, а не внешняя часть смоченного металла. После высыхания капли в ее центре появляется пятно ржавчины. Чем это можно объяснить? Какой участок металла, находящийся под каплей воды, является анодным, а какой катодным? Составить электронные уравнения соответствующих процессов.

9.67. Если гвоздь вбить в дерево, то ржавчиной покрывается та его часть, которая находится внутри дерева. Чем это можно объяснить? Анодом или катодом является эта часть гвоздя? Составить электронные уравнения соответствующих процессов.

9.68. В раствор соляной кислоты поместили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Ответ мотивировать, составив электронные уравнения соответствующих процессов.

9.69. Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое железо? Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в сильноокислой среде.

9.70. Какое покрытие металла называется анодным и какое катодным? Назвать несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытия железа. Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью, во влажном воздухе и в сильноокислой среде.

9.71. Железное изделие покрыли кадмием. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и втором случаях?

9.72. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и втором случаях?

9.73. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии железа?

9.74. В обычных условиях во влажном воздухе оцинкованное железо при нарушении покрытия не ржавеет, тогда как при температуре выше 70 °С оно покрывается ржавчиной. Чем это можно объяснить? Составить

электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии оцинкованного железа в первом и втором случаях.

9.75. Если пластинку из чистого железа опустить в соляную кислоту, то выделение на ней водорода идет медленно и со временем почти прекращается. Однако если прикоснуться цинковой палочкой к железной пластинке, то на последней начинается бурное выделение водорода. Почему? Какой металл при этом растворяется? Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов.

9.76. Цинковую и железную пластинки опустили в раствор сульфата меди. Составить электронные и ионные уравнения реакций, происходящих на каждой из этих пластинок. Какие процессы будут происходить на пластинках, если наружные концы их соединить проводником?

9.77. Как влияет pH среды на скорость коррозии железа и цинка? Почему? Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии этих металлов.

9.78. В раствор электролита, содержащего растворенный кислород, опустили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов.

9.79. Железные бочки применяют для транспортировки концентрированной серной кислоты, но после освобождения от кислоты бочки часто совершенно разрушаются вследствие коррозии. Чем это можно объяснить? Что является анодом и что катодом? Составить электронные уравнения соответствующих процессов.

9.80. Как протекает атмосферная коррозия железа, покрытого слоем никеля, если покрытие нарушено? Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

Глава 10

ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ И МЕТОДЫ ЕЕ УСТРАНЕНИЯ

Природная вода из-за наличия в ней различных растворимых солей кальция и магния обладает так называемой *жесткостью*: при кипячении она дает накипь, например, в паровых котлах; плохо вспенивает мыло (вследствие образования нерастворимых солей Ca^{2+} и Mg^{2+} с жирными кислотами) и т.п. Различают жесткость *устраняемую* (или *временную*), которую можно устранить кипячением воды, и *постоянную*, которая не устраняется кипячением. Сумма устраняемой и постоянной жесткости составляет *общую жесткость*.

Временная жесткость обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов

кальция и магния, которые при кипячении разлагаются с выделением CO_2 и осадка карбонатов:

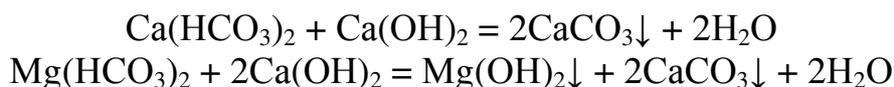


Временная жесткость поэтому называется карбонатной.

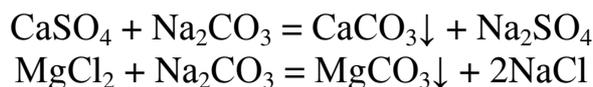
Постоянная жесткость обусловлена присутствием в воде сульфатов, хлоридов, нитратов кальция и магния, она также называется некарбонатной жесткостью.

Жесткость выражают суммой миллимоль эквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды (ммоль экв/л). Один миллимоль эквивалентов жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л ионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л ионов Mg^{2+} (для сравнения: 20,04 г/моль и 12,16 г/моль – молярные массы эквивалентов Ca и Mg).

Устранение жесткости. Для уменьшения карбонатной жесткости применяется *метод известкования*, при котором в обрабатываемую воду вводят гашеную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Реакции, протекающие при введении извести, можно записать в молекулярной форме уравнениями



Метод известкования непригоден для снижения некарбонатной жесткости. Для этих целей необходимо вводить хорошо растворимую соль, содержащую карбонат-ионы. Обычно для этого используют соду Na_2CO_3 .



Для очистки природных вод от примесей широко применяется *метод ионного обмена*. Воду пропускают через слой *катионита* – синтетической полимерной смолы, имеющей в своем составе подвижные ионы (H^+ , Na^+), способные обмениваться на катионы. Например:



Ионы Ca^{2+} или Mg^{2+} переходят в катионит, а 2Na^+ в воду, жесткость устраняется.

§ 10.1. Решение типовых задач

Задача 10.1. Вычислить жесткость воды, зная, что в 500 л ее содержится 202,5 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Р е ш е н и е. В 1 л воды содержится $202,5:500 = 0,405$ г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, что составляет $0,405:81 = 0,005$ моль эквивалентов или 5 ммоль эквивалентов гидрокарбоната кальция или ионов кальция (81 г/моль – молярная масса эквивалента $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$). Следовательно, жесткость воды равна 5 ммоль экв/л.

Задача 10.2. Сколько граммов CaSO_4 содержится в 1 м³ воды, если ее жесткость, обусловленная присутствием этой соли, равна 4 ммоль экв/л?

Р е ш е н и е. Молярная масса сульфата кальция равна 136 г/моль, а молярная масса эквивалента этой соли равна половине ее молярной массы, т.е. 68 г/моль.

В 1 м³ воды с жесткостью 4 ммоль экв/л содержится $4 \cdot 1000 = 4000$ ммоль эквивалентов, или 4 моль эквивалентов CaSO_4 . Следовательно, масса CaSO_4 равна $68 \cdot 4 = 272$ г.

Задача 10.3. Сколько граммов соды надо прибавить к 500 л воды, чтобы устранить ее жесткость, равную 5 (ммоль экв)/л?

Р е ш е н и е. В 500 л воды содержится $5 \cdot 500 = 2500$ ммоль эквивалентов или 2,5 моль эквивалентов солей, обуславливающих жесткость воды. По закону эквивалентов для устранения жесткости к воде следует прибавить столько же эквивалентов соды Na_2CO_3 . В граммах это будет составлять $53 \cdot 2,5 = 132,5$ г соды (53 г/моль – молярная масса эквивалента соды Na_2CO_3).

Задача 10.4. Вычислить карбонатную жесткость воды, зная, что на титрование 100 см³ этой воды, содержащей гидрокарбонат кальция, потребовалось 6,25 см³ 0,08 н раствора HCl .

Р е ш е н и е. Обозначим молярную концентрацию эквивалента гидрокарбоната кальция через x , тогда согласно закону эквивалентов

$$6,25 \cdot 0,08 = 100 \cdot x,$$

откуда $x = 0,005$ моль экв/л.

Таким образом, в 1 л исследуемой воды содержится $0,005 \cdot 1000 = 5$ ммоль эквивалентов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ или 5 ммоль эквивалентов ионов Ca^{2+} .

Отсюда карбонатная жесткость воды составляет 5 ммоль экв/л.

§ 10.2. Контрольные задачи

10.1. Сколько граммов Na_3PO_4 надо прибавить к 500 л воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную 5 ммоль экв/л?

10.2. Какие соли обуславливают жесткость природной воды? Какую жесткость называют карбонатной, некарбонатной? Как можно устранить карбонатную, некарбонатную жесткость? Написать уравнения соответствующих реакций.

10.3. Вычислить карбонатную жесткость воды, зная, что для реакции с $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, содержащимся в 200 см³ воды, требуется 15 см³ 0,08 н. раствора HCl .

10.4. В 1 л воды содержится 36,47 мг ионов магния и 50,1 мг ионов кальция. Чему равна жесткость этой воды?

10.5. Сколько граммов карбоната натрия надо прибавить к 400 л воды, чтобы устранить жесткость, равную 3 ммоль экв/л?

10.6. Вода, содержащая только сульфат магния, имеет жесткость 7 ммоль экв/л. Сколько граммов сульфата магния содержится в 300 л этой воды?

10.7. Вычислить жесткость воды зная, что в 600 л ее содержится 65,7 г гидрокарбоната магния и 61,2 г сульфата кальция.

10.8. В 220 л воды содержится 11 г сульфата магния. Чему равна жесткость этой воды?

10.9. Жесткость воды, в которой растворен только гидрокарбонат кальция, равна 4 ммоль экв/л. Сколько 0,1 н. раствора HCl потребуется для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 75 см³ этой воды?

10.10. В 1 м³ воды содержится 140 г сульфата магния. Вычислить жесткость этой воды.

10.11. Вода, содержащая только гидрокарбонат магния, имеет жесткость 3,5 ммоль экв/л. Сколько граммов гидрокарбоната магния содержится в 250 л этой воды?

10.12. К 1 м³ жесткой воды прибавили 132,5 г карбоната натрия. На сколько ммоль экв/л понизилась жесткость?

10.13. Чему равна жесткость воды, если для ее устранения к 50 л воды потребовалось прибавить 21,2 г карбоната натрия?

10.14. Сколько граммов CaSO₄ содержится в 200 л воды, если жесткость, обусловленная этой солью, равна 8 ммоль экв/л?

10.15. Вода, содержащая только гидрокарбонат кальция, имеет жесткость, равную 9 ммоль экв/л. Сколько граммов гидрокарбоната кальция содержится в 500 л этой воды?

10.16. Какие ионы надо удалить из природной воды, чтобы сделать ее мягкой? Введением каких ионов можно умягчить воду? Составить уравнения соответствующих реакций.

10.17. Сколько граммов карбоната натрия надо прибавить к 0,1 м³ воды, чтобы устранить жесткость, равную 4 ммоль экв/л?

10.18. К 100 л жесткой воды прибавили 12,95 г гидроксида кальция. На сколько ммоль экв/л понизилась карбонатная жесткость?

10.19. Чему равна карбонатная жесткость воды, если в 1 л ее содержится 0,292 г гидрокарбоната магния и 0,2025 г гидрокарбоната кальция?

10.20. Сколько граммов гидроксида кальция надо прибавить к 275 л воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную 5,5 ммоль экв/л?

Глава 11

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

В разделе, посвященном качественному анализу, большое внимание отводится решению задач на распознавание веществ по их характерным реакциям и на доказательство при помощи аналитических реакций состава данного вещества или смеси веществ. Эти задачи способствуют лучшему запоминанию важнейших аналитических химических реакций, развивают способность логически рассуждать и повышают интерес к исследовательской работе.

Число задач, с которыми можно встретиться в количественном анализе, очень велико, но для того, чтобы научиться решать эти задачи, необходимо овладеть сравнительно небольшим числом общих приемов своеобразных химических расчетов. Например, важно уметь рассчитывать концентрации растворенных веществ, рН водных растворов, полноту протекания химико-аналитических реакций, растворимость осадков, вычислять результаты анализа и т. д.

Прежде чем приступить к решению задач, следует ознакомиться по учебнику и лекциям с соответствующими разделами химического анализа. При решении задач следует избегать механического применения готовых формул без сознательного уяснения их смысла. Рекомендуется пользоваться таблицей растворимости и другими данными, приведенными в приложении.

§ 11.1. Решение типовых задач по качественному анализу

Задача 11.1. Имеется водный раствор смеси трех веществ: хлорида алюминия, хлорида аммония, нитрата бария. Какие реактивы надо добавить к этому раствору, чтобы только один из компонентов смеси прореагировал: а) с выделением газа; б) с образованием осадка?

Р е ш е н и е. а) Для выделения газа необходимо добавить к данному раствору избыток щелочи и нагреть раствор. Произойдут следующие реакции:

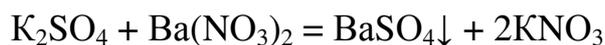


(образование осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ и его растворение в избытке щелочи),



С выделением газа реагирует только NH_4Cl .

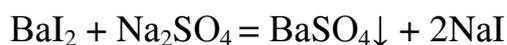
б) Для образования единственного осадка достаточно добавить к раствору сульфат калия



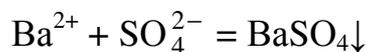
Задача 11.2. Как доказать присутствие иодида бария в растворе хлорида алюминия?

Решение. Необходимо доказать наличие в растворе ионов, образующих иодид бария.

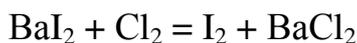
Присутствие иона Ba^{2+} можно доказать добавлением раствора сульфата натрия. При этом образуется осадок BaSO_4 , не растворимый ни в кислотах, ни в щелочах



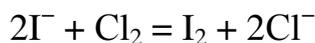
Уравнение реакции в сокращенном ионном виде



Присутствие иона I^- можно доказать пропусканием через раствор хлора. При этом из раствора выделяется иод, который дает синее окрашивание с крахмалом



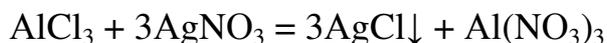
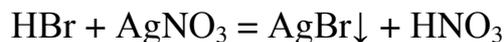
или в ионном виде



Использовать раствор нитрата серебра для обнаружения иодид-иона в данном случае нельзя, поскольку параллельно образуется большое количество осадка AgCl .

Задача 11.3. Как одним реагентом различить водные растворы HBr , NaF , KOH , AlCl_3 ? Написать уравнения соответствующих реакций.

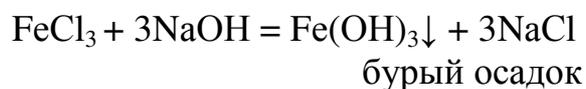
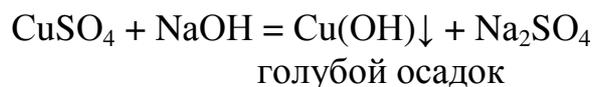
Решение. Удобный реагент для распознавания различных солей – нитрат серебра, который с различными ионами образует осадки разного цвета.



AgBr – желтоватый осадок, Ag_2O – черно-бурый, AgCl – белый. С фторидом натрия реакция не идет, поскольку фторид серебра растворим в воде.

Задача 11.4. В пяти пробирках без надписей находятся растворы фосфата натрия, нитрата калия, сульфата меди, хлорида аммония и хлорида железа (III). Используя качественные реакции, определить, в какой пробирке находится каждое из этих веществ. Написать уравнения соответствующих реакций.

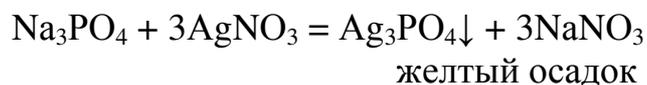
Р е ш е н и е. При добавлении раствора щелочи к пробам исследуемых растворов, из пробирок с растворами сульфата меди и хлорида железа (III) выпадут осадки:



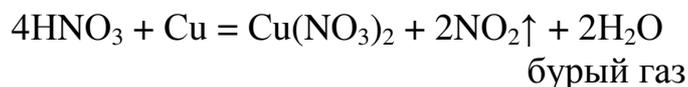
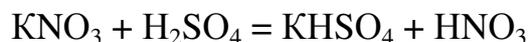
Из пробирки с хлоридом аммония будет выделяться аммиак с характерным запахом



К оставшимся растворам можно добавить раствор нитрата серебра. Из пробирки с фосфатом натрия выпадает желтый осадок фосфата серебра

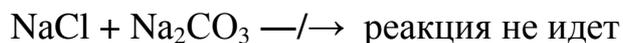


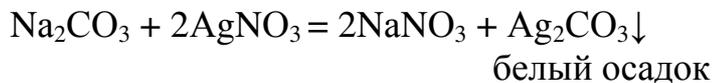
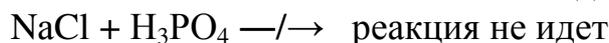
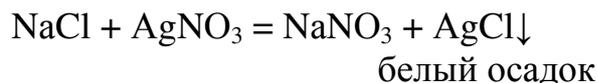
Нитрат калия можно определить, добавив к нему концентрированную серную кислоту и кусочек меди. При этом наблюдается выделение бурого газа – оксида азота (IV), что свидетельствует о наличии нитрат-ионов.



Задача 11.5. В отдельных пробирках находятся растворы хлорида натрия, карбоната натрия, нитрата серебра и фосфорной кислоты. Как, не используя никаких реактивов, распознать, где какой раствор находится?

Р е ш е н и е. Возьмем чистые пробирки и будем попарно сливать растворы. Возможны следующие реакции:





Осадки выпадают только при участии раствора нитрата серебра, таким образом распознается пробирка с раствором AgNO_3 .

Желтый осадок образуется при взаимодействии нитрата серебра с фосфорной кислотой, следовательно, установлена пробирка с H_3PO_4 .

Хлорид натрия и карбонат натрия дают с нитратом серебра белые осадки. Распознать эти растворы можно с помощью фосфорной кислоты: при добавлении ее к раствору карбоната натрия наблюдается выделение газа.

Задача 11.6. Вычислить открываемый минимум иона K^+ , осаждаемого в виде $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ из 0,05 мл, если известно предельное разбавление, равное 1:10000.

Решение. Предельное разбавление, равное 1:10000, показывает, что данная реакция позволяет обнаруживать 1 г ионов калия в 10000 мл раствора. *Открываемый минимум* – это наименьшая масса вещества, которая может быть уверенно обнаружена в одной капле (0,01 – 0,05 мл) анализируемого предельно разбавленного раствора с помощью данной реакции.

Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{ccccccc} 10^6 \text{ мкг (1 г) } \text{K}^+ & \text{можно обнаружить в} & 10000 \text{ мл раствора} \\ m \text{ мкг} & \ll & \ll & \ll & \ll & & \text{в 0,05 мл раствора.} \end{array}$$

$$\text{Откуда } m = \frac{10^6 \cdot 0,05}{10000} = 5 \text{ мкг.}$$

§ 11.2. Вопросы и задачи по качественному анализу

11.1. Что называется аналитическим сигналом? Привести примеры из качественного анализа катионов.

11.2. Почему качественные аналитические реакции проводят в больших пробирках с небольшими порциями растворов?

11.3. Привести примеры реакций комплексообразования, используемых в качественном анализе.

11.4. Имеется раствор смеси солей $Mg(NO_3)_2$, $BaCl_2$, $FeBr_3$. Какие реагенты надо добавить к раствору, чтобы в осадок перешли: а) один катион; б) два катиона; в) три катиона?

11.5. В трех пробирках находятся растворы K_2CO_3 , $Ca(NO_3)_2$ и $CaCl_2$. Как распознать эти растворы с помощью качественных реакций? Написать уравнения реакций.

11.6. Какое заключение о составе раствора можно сделать, исходя из того факта, что он не дает осадков ни с HCl , ни с H_2S , ни с $(NH_4)_2S$, ни с $(NH_4)_2CO_3$?

11.7. В трех пробирках находятся растворы Na_2SO_4 , $Ba(NO_3)_2$ и $BaCl_2$. Как распознать эти растворы с помощью качественных реакций? Написать уравнения реакций.

11.8. Привести пример растворимой в воде соли, при обработке которой как кислотой, так и щелочью образуются газы. Написать уравнения реакций.

11.9. Предложить качественные аналитические реакции для следующих ионов: Ba^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} .

11.10. Почему в качестве группового реагента на вторую аналитическую группу катионов (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) используют $(NH_4)_2CO_3$, а не Na_2CO_3 ?

11.11. Имеется раствор смеси солей K_2S и KCl . Какие вещества будут вступать в обменные реакции: а) с обоими анионами; б) только с одним анионом? Написать ионные реакции.

11.12. В трех пробирках находятся растворы Na_2SO_4 , $NaOH$ и $NaCl$. С помощью качественных реакций установить, раствор какого вещества находится в каждой из трех пробирок. Написать уравнения реакций.

11.13. В трех пробирках находятся растворы KNO_3 , KOH и KCl . Как распознать эти растворы с помощью качественных реакций? Написать уравнения этих реакций.

11.14. Какая реакция служит дополнительным аналитическим признаком при качественном анализе раствора, содержащего ионы Cl^- и I^- ?

11.15. В пробирках без надписей даны вещества: а) уксусная кислота; б) этанол; в) перманганат калия; г) раствор хлорида железа (III); д) раствор сульфата меди. Как определить каждое вещество, не используя аналитических реакций?

11.16. В трех пробирках находятся растворы $Ca(NO_3)_2$, $Ca(OH)_2$ и $CaCl_2$. Как распознать эти растворы с помощью качественных реакций? Написать уравнения этих реакций.

11.17. Привести пример растворимой соли, которая образует осадок как с хлоридом бария, так и со щелочью. Написать уравнения реакций.

11.18. Вычислить открываемый минимум ионов K^+ , осаждаемых в виде $K_2[PtCl_6]$ из 0,05 мл раствора, если предельное разбавление равно 1:10000. *Ответ: 5 мкг.*

11.19. К раствору смеси двух солей добавили избыток Na_2CO_3 . После отделения осадка в растворе, кроме ионов Na^+ и CO_3^{2-} , оказались только ионы Cl^- и SO_4^{2-} . Какие соли находились в растворе? Написать уравнения реакций.

11.20. С помощью аналитических реакций распознать растворы, находящиеся в склянках без надписей: Na_2CO_3 , $NaCl$, $NaOH$, $Cu(NO_3)_2$. Написать уравнения этих реакций.

11.21. Имеется водный раствор смеси BaS и $Ca(OH)_2$. Какое одно вещество надо добавить к этому раствору, чтобы в осадок выпали оба катиона и аниона?

11.22. Предложить схему анализа раствора, содержащего анионы Cl^- и Br^- .

11.23. Установлено, что предельное разбавление реакции определения ионов серебра в виде осадка Ag_2CrO_4 составляет 1:25000. Определить открываемый минимум этой реакции, при условии, что она получается с каплей раствора 0,02 мл. *Ответ: 0,8 мкг.*

11.24. Распознать растворы веществ в пробирках без надписей: $CuCl_2$, $CuSO_4$, H_2SO_4 , $Ca(OH)_2$. Написать уравнения используемых качественных реакций.

11.25. Смесь двух солей обработали избытком раствора H_2SO_4 при нагревании. После выделения газа и отделения осадка в фильтрате оказались только ионы H^+ и SO_4^{2-} . Какие соли могли находиться в исходной смеси?

11.26. Предложить схему анализа раствора, содержащего ионы PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , Fe^{3+} .

11.27. К раствору смеси двух солей добавили избыток $NaOH$, смесь нагрели и после прекращения выделения газа добавили еще больший избыток соляной кислоты. В конечном растворе после прекращения выделения газа остались только ионы H^+ , Na^+ , Cl^- . Какие соли могли находиться в исходном растворе? Привести три варианта ответа и уравнения реакций в ионном виде.

11.28. Как можно обнаружить примесь карбоната аммония в растворе сульфата натрия? Привести уравнения реакций.

11.29. Имеются четыре соли: Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 и $CaSO_4$. Как распознать их с помощью одного реактива?

11.30. Присутствие в растворе катионов Fe^{3+} мешает обнаружению ионов Co^{2+} с помощью роданида аммония. Как устранить мешающее влияние Fe^{3+} ?

11.31. Имеется раствор смеси FeSO_4 и NH_4NO_3 . Какие реагенты будут вступать в обменные реакции: а) с одним из анионов; б) с одним из катионов? Написать ионные реакции.

11.32. Как можно установить в сульфате бария примеси: а) карбоната бария; б) хлорида бария?

11.33. Предложить схему анализа раствора, содержащего ионы Γ , Cl^- и NO_3^- .

11.34. В склянках без надписей находятся растворы KMnO_4 , K_2SO_4 , CuSO_4 , NiCl_2 . Как различить эти растворы? Написать уравнения соответствующих реакций.

11.35. В пробирках без надписей даны минеральные удобрения: а) нитрат аммония; б) хлорид калия; в) суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; г) нитрат калия; нитрат кальция; д) карбонат калия. Определить каждое удобрение. Написать уравнения соответствующих реакций.

11.36. Как одним реагентом различить растворы HI , K_2S , KCl , H_3PO_4 ? Написать уравнения соответствующих реакций.

11.37. При обнаружении ионов Ca^{2+} в виде оксалата CaC_2O_4 реакция удается уже с 0,001 мл 0,002 н. раствора CaCl_2 . Вычислить: а) открываемый минимум; б) предельное разбавление. *Ответ: 0,04 мкг Ca^{2+} ; 1: 25000.*

11.38. Имеется водный раствор смеси CuCl_2 и FeBr_3 . Какие реагенты будут вступать в обменные реакции: а) с обоими катионами; б) с обоими анионами? Написать уравнения реакций.

11.39. Можно ли распознать «сухим» путем следующие вещества: NaCl , BaCl_2 , CuCl_2 , SrCl_2 ?

11.40. Привести пример вещества, которое может реагировать в водном растворе с каждым из перечисленных веществ: HI , NaOH , BaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

11.41. Даны растворы, содержащие ионы Ag^+ , SO_4^{2-} , H^+ и Γ . С помощью каких реакций можно определить эти растворы?

11.42. Привести пример использования экстракции в качественном анализе. С какой целью используют этот процесс?

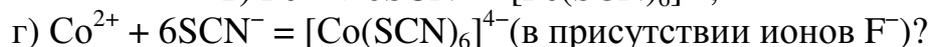
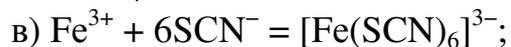
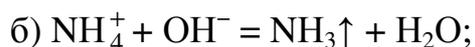
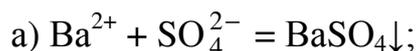
11.43. Какая реакция служит дополнительным аналитическим признаком для обнаружения Cu^{2+} в растворе, содержащем ионы Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} ?

11.44. Распознать растворы веществ в склянках без надписей: Na_2CO_3 , K_2SO_4 , LiI , CsCl . Написать уравнения реакций.

11.45. Привести несколько примеров реакций осаждения, используемых в качественном анализе.

11.46. Какая реакция служит дополнительным аналитическим признаком при определении ионов Ca^{2+} в присутствии ионов Ba^{2+} ?

11.47. Какие из приведенных реакций являются специфическими:



11.48. Распознать растворы веществ в склянках без надписей: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Написать уравнения реакций.

11.49. Предложить схему систематического анализа раствора, содержащего катионы свинца, кальция и бария.

11.50. Что такое «перл буры»? Привести пример реакции, протекающей при сплавлении исследуемого вещества с бурой.

11.51. Имеется водный раствор смеси NH_4NO_3 , Na_2SO_4 и KCl . Какие реагенты надо добавить в к раствору, чтобы только один из ионов прореагировал: а) с выделением газа; б) с образованием осадка? Написать уравнения реакций.

11.52. Распознать растворы веществ, находящихся в склянках без надписей: CaCl_2 , BaI_2 , NH_4Cl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Написать уравнения реакций.

11.53. Можно ли использовать в качестве аналитического сигнала запах образующегося продукта реакции или самого вещества? Привести примеры веществ с характерным запахом.

11.54. В четырех пробирках без надписей даны следующие вещества: а) этанол; б) уксусная кислота; в) аммиак; г) суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Как опытным путем определить каждое из веществ?

11.55. Как, не прибегая к осаждению, устранить мешающее влияние катионов железа (III) при обнаружении других катионов?

11.56. В трех пробирках находятся растворы соляной, серной и азотной кислот. Как распознать эти кислоты по характерным реакциям?

11.57. В четырех реактивных склянках находятся растворы соляной кислоты, хлорида натрия, бромиды калия, иодида калия. Как определить, где какое вещество находится?

11.58. В склянках без этикеток находятся соли: хлорид натрия, карбонат натрия. Как определить, где какая соль находится? Написать в ионном виде уравнения реакций, с помощью которых обнаруживается каждая соль.

11.59. Как при помощи характерных реакций можно доказать, что данная соль – сульфат меди?

11.60. В банках без этикеток находятся удобрения: сульфат аммония, хлорид калия и нитрат натрия. Как распознать эти вещества?

11.61. В трех пробирках находятся растворы соды, сульфата алюминия и сульфата меди. Как распознать эти реактивы, не используя других реактивов?

11.62. С помощью какого одного реактива можно различить растворы сульфата калия, сульфата цинка и сульфита калия?

11.63. Как можно доказать примесь сульфида аммония в растворе сульфата натрия?

11.64. Имеются четыре соли: силикат натрия, карбонат натрия, сульфат натрия и сульфат кальция. С помощью какого одного реактива можно различить эти соли? Написать уравнения соответствующих реакций.

11.65. Имеются хлорид аммония, карбонат калия, карбонат кальция и гидросульфат калия. Как, не используя других реактивов, кроме воды, идентифицировать эти вещества?

11.66. Имеется пять пробирок без этикеток, содержащих растворы соляной кислоты, хлорида кальция, нитрата серебра, карбоната калия и гидроксида натрия. Как, не пользуясь другими реактивами, установить, в какой пробирке находится каждое вещество?

11.67. В пяти пробирках находятся водные растворы сульфата натрия, ацетата свинца (II), сульфида калия, хлорида алюминия, нитрата бария. Как, не используя никаких реактивов, распознать, где какой раствор находится?

11.68. В четырех пробирках без этикеток имеются растворы: карбоната натрия, соляной кислоты, сульфата натрия, хлорида бария. Как без помощи каких-либо реактивов распознать содержимое каждой пробирки?

11.69. В пяти пробирках находятся водные растворы гидроксида калия, хлорида бария, серной кислоты, сульфата аммония, нитрата алюминия. Как, не используя никаких реактивов, распознать, где какой раствор находится?

11.70. В пяти пробирках находятся водные растворы нитрата серебра, гидроксида натрия, хлорида аммония, азотной кислоты, хлорида алюминия. Как, не используя никаких реактивов, распознать, где какой раствор находится?

11.71. В пяти пробирках находятся водные растворы сульфида натрия, сульфата хрома (III), хлорида бария, нитрата меди, сульфата аммония. Как, не используя никаких реактивов, распознать, где какой раствор находится?

11.72. В пяти пробирках находятся водные растворы хлороводородной кислоты, нитрата аммония, нитрата цинка, гидроксида калия, нитрата серебра. Как, не используя никаких реактивов, распознать, где какой раствор находится?

11.73. В пяти пробирках находятся безводные соли: сульфат меди, сульфат алюминия, нитрат натрия, хлорид калия, дигидрофосфат аммония. Как распознать, где какое вещество находится?

11.74. В водном растворе имеется смесь пероксида водорода, нитрата бария, хлорида аммония. Доказать наличие в этом растворе всех трех компонентов (веществ или ионов).

11.75. Водный раствор некоторой соли разделили на две части. Одну из них обработали избытком раствора нитрата серебра, в результате чего образовался белый творожистый осадок. Другую часть обработали серной кислотой, в этом случае образовался белый кристаллический осадок. Какую соль подвергли анализу? Написать уравнения реакций.

11.76. Предложить метод анализа, позволяющий различить растворы хлорида, сульфата и карбоната натрия. Подтвердить ответ молекулярными, полными и сокращенными ионными уравнениями; указать аналитические эффекты реакций.

11.77. Предельное разбавление для реакции на катион K^+ с раствором гидротартрата натрия $NaHC_4H_4O_6$ (образование осадка $KHC_4H_4O_6$) равно 1:1000. Чему равна молярная концентрация эквивалента раствора KCl , при которой K^+ может быть обнаружен данной реакцией? *Ответ: 0,026 н.*

11.78. Вычислить минимальный объем раствора, требуемый для обнаружения ионов калия K^+ в виде желтого кристаллического осадка $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$. Открываемый минимум ионов K^+ равен 1 мкг, предельное разбавление составляет 1:50000. *Ответ: 0,05 мл.*

11.79. Вычислить предельное разбавление ионов натрия, если известно, что открываемый минимум Na^+ в 0,05 мл предельно разбавленного раствора при помощи реакции с цинк-уранилацетатом, сопровождающейся образованием зеленовато-желтого осадка $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$, равен 12,5 мкг. *Ответ: 1:4000.*

11.80. Водный раствор некоторой соли разделили на две части. Одну из них обработали избытком щелочи и нагрели, выделившийся газ изменил цвет влажной лакмусовой бумажки на синий. Другую часть обработали соляной кислотой, выделившийся газ вызвал помутнение известковой воды. Какую соль подвергли анализу? Написать уравнения реакций.

§ 11.3. Решение типовых задач по гравиметрическому анализу

Задача 1. Из навески каменного угля массой 2,6248 г после соответствующей обработки получили 0,3248 г $BaSO_4$. Вычислить массовую долю серы в каменном угле.

Решение. Массу серы m_S находим по формуле

$$m_S = m_{BaSO_4} \cdot \frac{M_S}{M_{BaSO_4}} = 0,3248 \cdot \frac{32,06}{233,40} = 0,044615 \text{ г,}$$

где M_S и M_{BaSO_4} — молярные массы S и $BaSO_4$ соответственно.

Массовая доля ω (%) серы в каменном угле равна

$$\omega_S = \frac{m_S}{m_{\text{навески}}} \cdot 100 = \frac{0,044615}{2,6248} \cdot 100 = 1,70 \%$$

Задача 2. Вычислить эмпирическую формулу фосфорита, если в результате его анализа получили содержание: 54,58 % CaO, 1,86 % F, 3,44 % Cl, 41,61 % P₂O₅.

Р е ш е н и е. Находим молярное соотношение компонентов:

$$\begin{aligned} \text{CaO} : \text{F} : \text{Cl} : \text{P}_2\text{O}_5 &= \frac{\omega_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaO}}} : \frac{\omega_{\text{F}}}{M_{\text{F}}} : \frac{\omega_{\text{Cl}}}{M_{\text{Cl}}} : \frac{\omega_{\text{P}_2\text{O}_5}}{M_{\text{P}_2\text{O}_5}} = \\ \frac{54,58}{56,08} : \frac{1,86}{18,9984} : \frac{3,44}{35,453} : \frac{41,61}{141,945} &= 0,9733 : 0,09790 : 0,09703 : 0,29314 = \\ 10 : 1 : 1 : 3. \end{aligned}$$

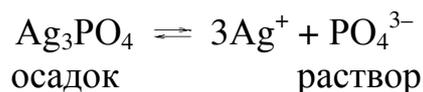
Учитывая, что фосфор содержится в фосфорите в виде фосфат-иона, находим следующее молярное соотношение компонентов:

$$\text{Ca} : \text{F} : \text{Cl} : \text{PO}_4^{3-} = 10 : 1 : 1 : 6.$$

Эмпирическая формула фосфорита Ca₁₀(PO₄)₆ClF или 3Ca₃(PO₄)₂·CaClF.

Задача 3. Растворимость Ag₃PO₄ при 20 °С равна 1,6·10⁻⁵ моль/л. Найти величину произведения растворимости Ag₃PO₄.

Р е ш е н и е. В насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита устанавливается равновесие между твердой фазой (осадком) и перешедшими в раствор ионами. В данном случае протекает реакция



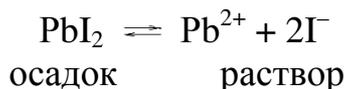
При диссоциации Ag₃PO₄ образуются три иона Ag⁺ и один ион PO₄³⁻, поэтому концентрация иона PO₄³⁻ равна растворимости Ag₃PO₄, а концентрация иона Ag⁺ в 3 раза больше, т.е. [PO₄³⁻] = 1,6·10⁻⁵ моль/л; [Ag⁺] = 3·1,6·10⁻⁵ = 4,8·10⁻⁵ моль/л.

Отсюда можно вычислить произведение растворимости фосфата серебра:

$$\text{PР}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] = (4,8 \cdot 10^{-5})^3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} = 110,6 \cdot 10^{-15} \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} = 1,77 \cdot 10^{-18}.$$

Задача 4. Произведение растворимости иодида свинца при 20 °С равно 8·10⁻⁹. Вычислить растворимость данной соли (в моль/л) при указанной температуре.

Р е ш е н и е. При растворении иодида свинца в воде протекает реакция



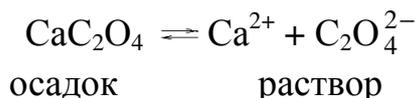
Обозначим искомую растворимость через x моль/л. Тогда в насыщенном растворе PbI_2 содержится x моль/л ионов Pb^{2+} и $2x$ моль/л ионов I^- . Отсюда

$$\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = x(2x)^2 = 4x^3,$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}_{\text{PbI}_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Задача 5. Во сколько раз растворимость оксалата кальция CaC_2O_4 в 0,1 М растворе оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ меньше, чем в воде, если $\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2 \cdot 10^{-9}$? Диссоциацию оксалата аммония на ионы считать полной.

Решение. При растворении оксалата кальция протекает реакция



Вычислим сначала растворимость оксалата кальция в воде. Обозначим растворимость соли через x моль/л, тогда

$$\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x^2.$$

Отсюда

$$x = \sqrt{\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-9}} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Найдем растворимость той же соли в 0,1 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, обозначим ее через x' . Концентрация ионов Ca^{2+} в насыщенном растворе тоже будет равна x' , а концентрация ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ составит $(0,1 + x')$. Поскольку $x' \ll 0,1$, величиной x' по сравнению с 0,1 можно пренебречь и считать, что $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,1$ моль/л. Тогда можно записать, что

$$\text{ПР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2 \cdot 10^{-9} = x' \cdot 0,1.$$

Отсюда

$$x' = 2 \cdot 10^{-9} / 0,1 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, в присутствии оксалата аммония растворимость CaC_2O_4 уменьшилась в $4,5 \cdot 10^{-5} / (2 \cdot 10^{-8})$ раз, т.е. приблизительно в 2200 раз.

Задача 6. Произведение растворимости MgS при 25 °С равно $2 \cdot 10^{-15}$. Образуется ли осадок MgS при смешении равных объемов 0,004 н. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и 0,0006 н. Na_2S ? Диссоциацию солей на ионы считать полной.

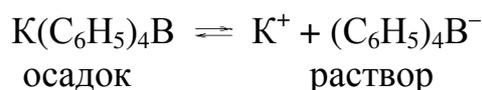
Р е ш е н и е. При смешении равных объемов растворов объем смеси стал в два раза больше каждого из взятых растворов, а молярная концентрация эквивалента (C_H) каждого из растворенных веществ уменьшилась в вдвое, т.е. $C_H(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0,002$ н., $C_H(\text{Na}_2\text{S}) = 0,0003$ н. Переведем молярную концентрацию эквивалента в молярную концентрацию: $C_M(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0,001$ моль/л; $C_M(\text{Na}_2\text{S}) = 0,00015$ моль/л. Концентрации ионов Mg^{2+} и S^{2-} соответственно равны

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,001 \text{ моль/л}; [\text{S}^{2-}] = 0,00015 \text{ моль/л.}$$

Произведение концентраций ионов Mg^{2+} и S^{2-} равно $0,001 \cdot 0,00015 = 1,5 \cdot 10^{-7}$. Найденное значение больше PP_{MgS} ; следовательно, раствор будет пересыщенным относительно сульфида магния, поэтому осадок MgS образуется.

Задача 7. Вычислить потери (г, %) при промывании 0,5000 г осадка тетрафенилбората калия $\text{K}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}$ ($M = 358,33$ г/моль) 250,0 мл воды. $\text{PP}_{\text{K}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}} = 2,25 \cdot 10^{-8}$.

Р е ш е н и е. Равновесие в растворе над осадком:



$$\text{PP}_{\text{K}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}} = [\text{K}^+][(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-] = 2,25 \cdot 10^{-8}.$$

Если x – растворимость осадка, то $x = [\text{K}^+] = [(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-]$, т. е.

$$\begin{aligned} 2,25 \cdot 10^{-8} &= x^2; \\ x &= \sqrt{2,25 \cdot 10^{-8}} = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Потери (г) за счет растворимости равны

$$1,50 \cdot 10^{-4} \cdot 358,33 \cdot 0,250 = 0,0134 \text{ г } \text{K}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}.$$

$$\text{Потери (\%)} \text{ равны } \frac{0,0134 \cdot 100}{0,5000} = 2,69 \text{ \%}.$$

§ 11.4. Вопросы и задачи по гравиметрическому анализу

11.81. В чем заключается сущность гравиметрического анализа по методу отгонки? Привести примеры.

11.82. Что называется осаждаемой формой и гравиметрической формой? Какие требования к ним предъявляются?

11.83. Как влияют на полноту осаждения: а) температура раствора; б) количество осадителя; в) присутствие посторонних электролитов?

11.84. Какую цель преследуют, употребляя при осаждении избыток осадителя? Почему нельзя брать слишком большой его избыток?

11.85. Что такое относительное пересыщение раствора? Как оно связано с числом центров кристаллизации, скоростью кристаллизации, размером кристаллов?

11.86. Какие процессы происходят при настаивании растворов с осадками и «старении» (созревании) кристаллических осадков?

11.87. Почему при «старении» осадок очищается?

11.88. Что такое соосаждение? Какие физико-химические процессы являются причиной соосаждения?

11.89. Какие аналитические приемы применяются для уменьшения адсорбции и какие – для уменьшения окклюзии?

11.90. Кристаллические и аморфные осадки. К какому типу осадков относится сульфат бария?

11.91. Каковы условия осаждения аморфных осадков? Почему осаждение их проводят из концентрированных растворов?

11.92. В чем сущность промывания осадков методом декантации? С какой целью используют промывание этим методом?

11.93. Какие растворы используют в качестве промывной жидкости при гравиметрических определениях? Привести примеры.

11.94. Что такое фактор пересчета (гравиметрический фактор) и каков его физический смысл?

11.95. Указать преимущества и недостатки гравиметрического метода. В каких случаях на практике отдается предпочтение гравиметрическому анализу по сравнению с другими методами?

11.96. Рассчитать массу навески руды, содержащей около 30 % P_2O_5 , необходимую для получения 0,9 г осадка $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$.

11.97. Какую массу пирита, содержащего около 30 % серы, нужно взять для анализа, чтобы получить 0,3 г осадка $BaSO_4$? *Ответ: 0,14 г.*

11.98. Какую массу образца технического хлорида бария, содержащего около 97 % $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, следует взять для получения 0,3 г $BaSO_4$?

Ответ: 0,32 г.

11.99. Какую навеску $Ca_3(PO_4)_2$ следует взять для анализа, чтобы получить не более 0,3 г прокаленного осадка CaO ?

Ответ: не более 0,55 г.

11.100. Рассчитать, сколько мл 1 н. H_2SO_4 надо добавить к раствору, содержащему 1 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ для полного осаждения $BaSO_4$.

11.101. Рассчитать массу фосфорита, содержащего около 20 % P_2O_5 , необходимую для получения 0,3 г $Mg_2P_2O_7$. *Ответ: 0,96 г.*

11.102. Какую массу вещества, содержащего около 20 % NaCl и 30 % KCl, следует взять для получения 0,5 г AgCl? *Ответ: 0,47 г.*

11.103. Какой объем 0,1 М BaCl₂ потребуется для осаждения серы в виде BaSO₄ из навески каменного угля массой 2,0 г, содержащей около 4 % серы, если осадитель добавлен в стехиометрическом соотношении?

Ответ: 25 мл.

11.104. В растворе чистого сульфата калия было найдено 0,1470 г SO₄²⁻. В том же растворе определили ионы калия K⁺, который осадили и взвесили в виде KClO₄. Какова должна быть масса осадка KClO₄?

Ответ: 0,4241 г.

11.105. Вычислить общее содержание железа в шлаке, если известно, что в нем содержится 1,26 % FeO и 2,29 % Fe₂O₃. *Ответ: 2,58 % Fe.*

11.106. Из навески технического сульфида натрия массой 0,3000 г после окисления сульфида до сульфата получили 0,8250 г BaSO₄. Вычислить массовую долю серы (%) в исследуемом образце. *Ответ: 37,79 %.*

11.107. Из навески криолита массой 0,4525 г получили 0,0809 г Al₂O₃. Вычислить массовую долю (%) Na₃AlF₆ в криолите.

Ответ: 73,62 %.

11.108. Вычислить массовую долю (%) кобальта в сплаве, если из навески образца сплава массой 0,2100 г после выделения кобальта получили осадок Co₃O₄ массой 0,1012 г. *Ответ: 35,38 %.*

11.109. В образце лунного грунта обнаружен минерал, содержащий 16,2 % Ca, 22,5 % Fe, 22,6 % Si и 38,7 % O. Вычислить эмпирическую формулу этого минерала. *Ответ: CaFeSi₂O₆.*

11.110. Из навески смеси NaCl и KCl массой 0,1225 г получили осадок 0,2850 г AgCl. Вычислить массовые доли (%) NaCl и KCl в смеси.

Ответ: 76,26 %; 23,74 %.

11.111. В результате анализа оксида железа получено, что он содержит 69,94 % железа и 30,06 % кислорода. Вычислить эмпирическую формулу этого оксида. *Ответ: Fe₂O₃.*

11.112. Какой объем 0,1 н. раствора AgNO₃ требуется для осаждения всего хлора из навески NaCl массой 0,05 г? *Ответ: 8,6 мл.*

11.113. Сколько миллилитров 0,2 н. раствора BaCl₂ требуется для осаждения серы в виде BaSO₄ из навески FeS₂ массой 0,5 г?

Ответ: 83,4 мл.

11.114. Вычислить число молекул воды в кристаллогидрате хлорида магния, если из навески его массой 0,5000 г получено 0,2738 г Mg₂P₂O₇.

Ответ: 6.

11.115. Насыщенный раствор CaF₂ при 25 °С содержит 0,0168 г/л растворенного вещества. Вычислить ПР_{CaF₂}. *Ответ: 4,0 · 10⁻¹¹.*

11.116. Для растворения 1,16 г иодида свинца PbI₂ потребовалось 2 л воды. Найти произведение растворимости данной соли. *Ответ: 8 · 10⁻⁹.*

11.117. Концентрация ионов Mg^{2+} в насыщенном растворе $Mg(OH)_2$ составляет $2,6 \cdot 10^{-3}$ г/л. Вычислить произведение растворимости $Mg(OH)_2$.

Ответ: $5,1 \cdot 10^{-12}$.

11.118. Растворимость Ag_3PO_4 в воде при $20^\circ C$ равна 0,0065 г/л. Рассчитать величину произведения растворимости.

Ответ: $1,8 \cdot 10^{-18}$.

11.119. Произведение растворимости Sb_2S_3 составляет $3 \cdot 10^{-27}$. Вычислить растворимость Sb_2S_3 и концентрацию каждого из ионов соли в насыщенном растворе в моль/л.

Ответ: $1,94 \cdot 10^{-6}$; $[Sb^{3+}] = 3,88 \cdot 10^{-6}$; $[S^{2-}] = 5,82 \cdot 10^{-6}$.

11.120. Произведение растворимости CuS составляет $6 \cdot 10^{-36}$. Сколько литров воды понадобилось бы для растворения 1 г сульфида меди?

Ответ: $4,3 \cdot 10^{15}$ л.

11.121. Вычислить потери (г и %) $CaCO_3$ за счет растворимости при промывании 0,3 г осадка 250 мл воды. $PP_{CaCO_3} = 5 \cdot 10^{-9}$.

Ответ: $1,54 \cdot 10^{-3}$ г; 0,51 %.

11.122. Вычислить потери (%) за счет растворимости $AgCl$ при осаждении 0,15 г хлорида эквивалентным количеством нитрата серебра в 1 л раствора. $PP_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$. *Ответ:* 0,32 %.

11.123. Вычислить потери $BaSO_4$ (моль/л) за счет растворимости осадка при осаждении бария эквивалентным количеством сульфата. Какими будут потери от растворимости, если концентрацию ионов SO_4^{2-} повысить до 0,01 моль/л? $PP_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Ответ: $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $1,10 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

11.124. Вычислить потери $PbSO_4$ (г и %) за счет растворимости осадка, если к 20,0 мл 0,1 М $Pb(NO_3)_2$ добавлен полуторный избыток 0,1 М H_2SO_4 . $PP_{PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$. *Ответ:* $1,21 \cdot 10^{-5}$ г; $2,00 \cdot 10^{-3}$ %.

11.125. Во сколько раз уменьшится растворимость $AgCl$, если к 1 л его насыщенного раствора прибавить 0,1 моль KCl ? Степень диссоциации KCl равна 0,86. $PP_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$. *Ответ:* в 6400 раз.

11.126. Произведение растворимости $Mg(OH)_2$ равно $1,8 \cdot 10^{-11}$. Вычислить растворимость этого гидроксида в чистой воде и в 0,02 М растворе $Mg(NO_3)_2$. *Ответ:* $1,65 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

11.127. К 50 мл 0,001 н. раствора HCl добавили 450 мл 0,0001 н. раствора $AgNO_3$. Выпадет ли осадок хлорида серебра?

Ответ: осадок выпадет.

11.128. Образуется ли осадок $SrSO_4$, при смешивании равных объемов 0,001 н. растворов $SrCl_2$ и K_2SO_4 , если $PP_{SrSO_4} = 2,8 \cdot 10^{-7}$?

Ответ: осадок не образуется.

11.129. Образуется ли осадок карбоната кальция $CaCO_3$ при смешении равных объемов 0,02 М растворов хлорида кальция $CaCl_2$ и карбоната натрия Na_2CO_3 ? $PP_{CaCO_3} = 5 \cdot 10^{-9}$. *Ответ:* осадок образуется.

11.130. Образуется ли осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если к 1 л 0,006 н. FeCl_3 прибавить 0,125 л 0,0001 н. KOH ? Степени диссоциации исходных веществ принять равными единице. $\text{PR}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,8 \cdot 10^{-38}$.

Ответ: осадок образуется.

§ 11.5. Решение типовых задач по титриметрическому анализу

Задача 1. Вычислить массовую долю карбоната натрия в растворе, полученном растворением 25 г этой соли в 250 мл воды.

Решение. Массовая доля ω показывает отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100 \%$$

Плотность воды равна 1 г/мл, следовательно, массы воды равна 250 г. Масса раствора состоит из растворенного вещества и воды и составляет $25 + 250 = 275$ г.

$$\omega = \frac{25}{275} \cdot 100 \% = 90,91 \%$$

Задача 2. Какой объем воды нужно прибавить к 200 мл 30 %-ного (по массе) раствора NaOH ($\rho = 1,33$ г/мл) для получения 10 %-ного раствора этой щелочи?

Решение. Масса 200 мл исходного раствора NaOH равна $V \cdot \rho = 200 \cdot 1,33 = 266$ г. В этом растворе содержится 30 % NaOH , т. е. $266 \cdot 0,3 = 79,8$ г. По условию задачи эта масса составит 10 % от общей массы разбавленного раствора, который нужно приготовить. Тогда масса разбавленного раствора будет равна

$$m_{\text{раствора}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{\omega} = \frac{79,8}{0,1} = 798 \text{ г.}$$

Следовательно, к исходному раствору необходимо прибавить $798 - 266 = 532$ г воды.

Задача 3. Найти молярную концентрацию 30 %-ной серной кислоты (плотность раствора 1,22 г/мл).

Решение. Молярная концентрация растворенного вещества C_M – это число молей растворенного вещества, содержащееся в одном литре раствора:

$$C_M = \frac{V}{V}$$

Единица измерения молярной концентрации – моль на литр (моль/л). Эта размерность иногда обозначается M , например 2 М H_2SO_4 , 0,1 М HCl .

Поскольку молярная концентрация и массовая доля растворенного вещества не зависят от общей массы раствора, для расчетов можно выбрать любое удобное количество раствора, например, 1 л. Масса одного литра раствора равна $1000 \cdot 1,22 = 1220$ г.

Находим массу серной кислоты в этом растворе по массовой доле и количеству вещества:

$$m \text{ H}_2\text{SO}_4 = 1220 \cdot 0,3 = 366 \text{ г},$$

$$\nu \text{ H}_2\text{SO}_4 = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{366}{98} = 3,73 \text{ моль}.$$

Молярная концентрация серной кислоты равна

$$C_{\text{м}} \text{ H}_2\text{SO}_4 = \frac{3,73}{1} = 3,73 \text{ моль/л}.$$

Задача 4. Вычислить молярную концентрацию эквивалента (нормальность) раствора фосфорной кислоты, если в 250 мл этого раствора содержится 32,665 г H_3PO_4 .

Решение. Молярная концентрация эквивалента или нормальность $C_{\text{н}}$ – это число молей эквивалентов растворенного вещества, содержащееся в одном литре раствора

$$C_{\text{н}} = \frac{V_{\text{эkv}}}{V}.$$

Единица измерения молярной концентрации эквивалента – моль эквивалентов на литр ((моль экв)/л). Эта размерность иногда обозначается н., например 1 н. KOH, 0,3 н. HNO₃.

Вычисляем молярную массу эквивалента фосфорной кислоты. Она равна ее молярной массе, деленной на основность

$$M_{\text{э}} \text{ H}_3\text{PO}_4 = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{3} = \frac{97,995}{3} = 32,665 \text{ г/(моль экв)}.$$

Находим число молей эквивалентов H_3PO_4 , содержащееся в 250 мл раствора

$$\nu_{\text{эkv}} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{M_{\text{э}} \text{ H}_3\text{PO}_4} = \frac{32,665}{32,665} = 1 \text{ моль экв}.$$

Молярная концентрация эквивалента фосфорной кислоты равна

$$C_n = \frac{1}{0,25} = 4 \text{ (моль экв)/л.}$$

Задача 5. Сколько миллилитров концентрированной серной кислоты плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$, содержащей примерно 96 % H_2SO_4 , нужно взять для приготовления 5 л 0,1 н. раствора?

Р е ш е н и е. Прежде всего вычислим, сколько граммов безводной серной кислоты потребуется для приготовления заданного объема 0,1 н. раствора. Молярная масса эквивалента серной кислоты равна ее молярной массе, деленной на основность

$$M_{\text{экв}} \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/(моль экв).}$$

В 1 л 0,1 н. раствора содержится 0,1 моль эквивалентов кислоты, следовательно, общее количество требующейся H_2SO_4 равно

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1 \cdot 5 \cdot 49 = 24,5 \text{ г.}$$

Вычислим далее, в какой массе 96 %-ного раствора серной кислоты содержится это количество безводной H_2SO_4 :

в 100 г 96 %-ной кислоты содержится 96 г H_2SO_4 ,
в x г 96 %-ной ----- « ----- « ----- 24,5 г H_2SO_4 ,

откуда

$$x = \frac{24,5 \cdot 100}{96} = 25,52 \text{ г.}$$

Теперь от найденной массы 96 %-ной серной кислоты перейдем к ее объему

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{25,52}{1,84} = 13,9 \text{ мл.}$$

Следовательно, для того, чтобы приготовить 5 л 0,1 н. раствора серной кислоты, нужно отмерить (маленьким мерным цилиндром) примерно 14 мл концентрированной H_2SO_4 плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ и разбавить ее водой (вливая кислоту в воду) до объема 5 л.

Задача 6. Сколько мл 10 %-ного раствора КОН ($\rho = 1,08 \text{ г/мл}$) следует добавить к 1 л воды для получения 0,2 М раствора?

Р е ш е н и е. Изменением объема при смешении раствора с водой пренебрегаем. Пусть x мл раствора КОН надо добавить, тогда количество вещества КОН в добавленном растворе равно

$$\frac{x \cdot 1,08 \cdot 0,1}{56} \text{ моль.}$$

Составляем пропорцию:

$$\frac{x \cdot 1,08 \cdot 0,1}{56} \text{ моль КОН содержится в } (1000 + x) \text{ мл раствора,}$$

$$\text{а } 0,2 \text{ моль КОН содержится в } 1000 \text{ мл раствора.}$$

Откуда $x = 115,7$ мл.

Задача 7. На титрование 25 мл раствора соды Na_2CO_3 израсходовано 22,45 мл титрованного 0,1095 н. раствора соляной кислоты. Рассчитать общее содержание Na_2CO_3 в граммах в исходном растворе соды, объем которого равен 250 мл.

Р е ш е н и е. На основании закона эквивалентов объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их молярным концентрациям эквивалентов, т. е.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{H_1}} \text{ или } V_1 C_{H_1} = V_2 C_{H_2}.$$

Используя данное правило, получаем

$$22,45 \cdot 0,1095 = 25 \cdot x,$$

отсюда $C_{H_2} = x = \frac{22,45 \cdot 0,1095}{25} = 0,09833 \text{ н.}$

Вычисляем количество моль эквивалентов Na_2CO_3 в 250 мл раствора:

$$\begin{array}{l} \text{в } 1000 \text{ мл раствора содержится } 0,09833 \text{ моль экв } \text{Na}_2\text{CO}_3, \\ \text{а в } 250 \text{ мл -----} \ll \text{-----} \ll \text{-----} \text{ } y \text{ моль экв } \text{Na}_2\text{CO}_3 \end{array}$$

откуда

$$y = \frac{250 \cdot 0,09833}{1000} = 0,02458 \text{ моль экв.}$$

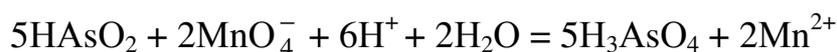
Молярная масса эквивалента Na_2CO_3 равна его молярной массе, деленной на два:

$$M_3 Na_2CO_3 = \frac{M_{Na_2CO_3}}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль экв.}$$

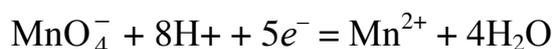
Находим массу Na_2CO_3 в 250 мл раствора:

$$53 \cdot 0,02458 = 1,3027 \text{ г.}$$

Задача 8. Определить молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя в реакции



Р е ш е н и е. Запишем уравнения полуреакций, соответствующих превращениям окислителя



и восстановителя



Из полуреакции восстановления следует, что одному электрону соответствует $1/5 MnO_4^-$ и молярная масса эквивалента окислителя равна

$$M(1/5 MnO_4^-) = 1/5 M(MnO_4^-) = \frac{119}{5} = 23,8 \text{ г/моль экв.}$$

Аналогично из полуреакции окисления следует, что одному электрону соответствует $1/2 HAsO_2$ и молярная масса эквивалента восстановителя равна

$$M(1/2 HAsO_2) = 1/2 M(HAsO_2) = \frac{108}{2} = 54 \text{ г/моль экв.}$$

Задача 9. Концентрация ионов H^+ в растворе равна $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Определить pH раствора.

$$*Р е ш е н и е.* pH = -lg[H^+] = -lg(5 \cdot 10^{-4}) = -lg5 - lg10^{-4} = 3,3.$$

Задача 10. Чему равен pH 0,003 М раствора HCl?

Р е ш е н и е. Как известно, HCl сильный электролит и в водном растворе диссоциирует полностью. А так как каждая молекула HCl дает при диссоциации один ион водорода, то концентрация ионов водорода $[H^+] =$

0,003 моль/л. Следовательно, $\text{pH} = -\lg(0,003) = -\lg(3 \cdot 10^{-3}) = -0,48 + 3 = 2,52$.

Задача 11. Чему равны концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе, pH которого равен 4,87?

Решение. $\lg[\text{H}^+] = -\text{pH} = -4,87 = -(5 - 0,13) = -5 + 0,13$, откуда $[\text{H}^+] = 1,35 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 1,35 \cdot 10^{-5} = 7,41 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Задача 12. Определить pH 0,18 М раствора CH_3COOH , приняв значение ее константы диссоциации $K_{\text{дис}}$ равным $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Константа и степень диссоциации (α) слабого электролита связаны между собой соотношением

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C_m}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,18}} = \sqrt{10^{-4}} = 10^{-2}.$$

Определяем концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = \alpha C_m = 0,18 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

отсюда

$$\text{pH} = -\lg(0,18 \cdot 10^{-2}) = 0,74 + 2 = 2,74.$$

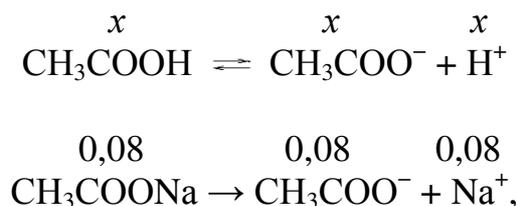
Задача 13. Вычислить pH буферного раствора, полученного путем смешения 50 мл 0,5 М раствора уксусной кислоты и 200 мл 0,1 М раствора ацетата натрия.

Решение. После смешения растворов концентрации веществ будут равны

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,5 \cdot 50}{250} = 0,10 \text{ моль/л;}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{0,1 \cdot 200}{250} = 0,08 \text{ моль/л.}$$

Равновесия в растворах уксусной кислоты и ацетата натрия можно представить следующим образом:



где x – концентрация распавшейся на ионы уксусной кислоты, моль/л.

Равновесная концентрация уксусной кислоты в растворе $[CH_3COOH]$ равна $0,1 - x$. Так как CH_3COOH и CH_3COONa находятся в одном растворе, то $[CH_3COO^-] = 0,08 + x$. Подставляя равновесные концентрации частиц в выражение константы диссоциации уксусной кислоты

$$K_{\text{дис}} = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 1,74 \cdot 10^{-5},$$

получаем:

$$K_{\text{дис}} = \frac{x(0,08 + x)}{0,1 - x} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Поскольку $x \ll 0,08$ и $x \ll 0,1$, то

$$K_{\text{дис}} = \frac{x \cdot 0,08}{0,1} = 1,74 \cdot 10^{-5},$$

откуда $x = [H^+] = 2,18 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $pH = -\lg[H^+] = -\lg 2,18 \cdot 10^{-5} = 4,66$.

Задача 14. Рассчитать pH раствора, полученного при титровании, когда к 20 мл 0,1 н. раствора CH_3COOH прилиты следующие количества 0,1 н. раствора $NaOH$: а) 18 мл; б) 20 мл; в) 21 мл. $K_{CH_3COOH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$. Р е ш е н и е. а) В любой момент титрования до точки эквивалентности pH раствора можно рассчитать по формуле для буферного раствора, состоящего из слабой кислоты CH_3COOH и ее соли CH_3COONa :

$$pH = pK_{CH_3COOH} + \lg \frac{C_{CH_3COONa}}{C_{CH_3COOH}},$$

$$pK_{CH_3COOH} = -\lg 1,74 \cdot 10^{-5} = 4,76;$$

Молярные концентрации уксусной кислоты и ацетата натрия совпадают с их нормальными концентрациями и с учетом разбавления раствора при титровании равны соответственно:

$$C_{CH_3COOH} = \frac{20 \cdot 0,1 - 18 \cdot 0,1}{20 + 18} \text{ моль/л}; \quad C_{CH_3COONa} = \frac{18 \cdot 0,1}{20 + 18} \text{ моль/л}.$$

Тогда получаем:

$$pH = 4,76 + \lg \frac{18 \cdot 0,1}{2 \cdot 0,1} = 4,76 + 0,95 = 5,71.$$

б) В точке эквивалентности нет избытка ни CH_3COOH , ни NaOH . Задача решается вычислением рН раствора гидролизующейся соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием.

Концентрация CH_3COONa равна

$$0,1 \times \frac{20}{20 + 20} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Из уравнения гидролиза



следует, что

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_{\text{гидр}},$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]; [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,05 \text{ моль/л};$$

поэтому

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{гидр}} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{W}} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}} =$$

$$\sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,05}{1,74 \cdot 10^{-5}}} = \sqrt{28,7356 \cdot 10^{-12}} = 5,36 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л},$$

где K_{W} – ионное произведение воды.

Отсюда $\text{pOH} = -\lg 5,36 \cdot 10^{-6} = 6 - 0,729 = 5,271 \approx 5,27$ и $\text{pH} = 14 - 5,27 = 8,73$.

в) После точки эквивалентности величина рН раствора обусловлена избытком NaOH , так как в присутствии сильного основания гидролиз соли подавлен.

Так как к раствору добавлено щелочи на 1 мл больше, чем нужно для нейтрализации кислоты, то концентрация ионов OH^- в растворе составляет

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,1 \cdot 10^{-3}}{41 \cdot 10^{-3}} = 0,002439 = 0,2439 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Концентрацию ионов водорода вычисляем через ионное произведение воды

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{0,2439 \cdot 10^{-2}} = 4,1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Откуда } \text{pH} = -\lg 4,1 \cdot 10^{-12} = 12 - 0,61 = 11,39.$$

Задача 15. Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал в растворе, полученном при приливании: а) к 20 мл 0,1 н. раствора FeSO_4 18 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 ; б) к 100 мл 0,1 н. FeSO_4 140 мл 0,1 н. раствора сульфата церия (IV).

Р е ш е н и е. а) Для вычисления потенциала φ до точки эквивалентности удобнее использовать уравнение Нернста для системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, так как до точки эквивалентности легко вычислить соотношение концентраций $[\text{Fe}^{3+}]$ и $[\text{Fe}^{2+}]$.

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{18 \cdot 0,1}{18 + 20}; \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{(20 - 18) \cdot 0,1}{18 + 20}.$$

Следовательно, в этой точке титрования отношение $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ равно 18/2. Из уравнения Нернста получаем

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} &= \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,0591 \lg \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right] = \\ 0,771 + 0,0591 \lg \frac{18}{2} &= 0,771 + 0,0591 \lg 9 = 0,771 + 0,059 \cdot 0,9542 = 0,827 \text{ В.} \end{aligned}$$

б) После точки эквивалентности фактически все железо присутствует в растворе в виде Fe^{3+} . Отношение концентраций Fe^{3+} и Fe^{2+} очень велико, и его трудно рассчитать. В этом случае легко оценить отношение $[\text{Ce}^{\text{IV}}]/[\text{Ce}^{3+}]$, поэтому потенциал вычисляют по уравнению Нернста для системы $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{3+}$.

$$[\text{Ce}^{\text{IV}}] = \frac{40 \cdot 0,1}{100 + 140}; \quad [\text{Ce}^{3+}] = \frac{100 \cdot 0,1}{100 + 140}.$$

Отношение $[\text{Ce}^{\text{IV}}]/[\text{Ce}^{3+}]$ равно 40/100. Из уравнения Нернста получаем

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{3+}} &= \varphi_{\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0,0591 \lg \frac{40}{100} = 1,44 + \lg 0,4 = 1,44 - 0,059 \cdot 0,398 = \\ 1,44 - 0,023 &= 1,417 \text{ В.} \end{aligned}$$

§ 11.6. Вопросы и задачи по титриметрическому анализу

11.131. Каково назначение мерного цилиндра, бюретки, пипетки, мерной колбы?

11.132. Уровень каких растворов устанавливают по нижнему краю мениска и каких – по верхнему краю мениска?

11.133. При отсчете по бюретке глаза работающего были ниже уровня мениска. Как это скажется на результате измерения объема?

11.134. Каким требованиям должны удовлетворять реакции, применяемые для титрования?

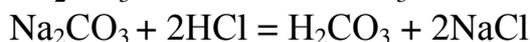
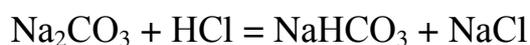
11.135. Что такое точка эквивалентности и конечная точка титрования?

11.136. Почему бюретки и пипетки необходимо перед употреблением ополаскивать тем раствором, которым их будут наполнять? Можно ли так поступать с мерными колбами, рассчитанными на вмещение определенного объема раствора?

11.137. Почему последнюю оставшуюся в пипетке каплю раствора нельзя выдувать из нее?

11.138. Что называется эквивалентом вещества? Как определяется эквивалент в реакциях кислотно-основного титрования и в реакциях окислительно-восстановительного титрования?

11.139. Чему равны эквиваленты Na_2CO_3 в следующих реакциях:

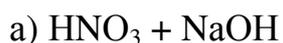


11.140. Как выражают концентрацию растворов в титриметрическом анализе?

11.141. Что называется кривой титрования? Для каких целей строят кривые титрования?

11.142. Почему при кислотно-основном титровании pH в точке эквивалентности не всегда равен 7?

11.143. В каких из перечисленных титрований точка эквивалентности соответствует $\text{pH} = 7$, $\text{pH} < 7$, $\text{pH} > 7$:



11.144. Что такое «первичные» и «вторичные» стандартные растворы? Что такое «фиксанал»?

11.145. Чему равен эквивалент KMnO_4 при проведении титрования в кислой, нейтральной и щелочной средах? Записать уравнения полуреакций.

11.146. Какой объем 96 %-ной серной кислоты H_2SO_4 (плотностью $\rho = 1,84$ г/мл) и какую массу воды нужно взять для приготовления 100 мл 15 %-ного (по массе) раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,10$ г/мл)?

Ответ: 9,32 мл; 93,5 г.

11.147. Какой объем 96 %-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/мл) нужно взять для приготовления 1 л 0,25 н. раствора? *Ответ: 6,9 мл.*

11.148. Какой объем 0,1 М раствора H_3PO_4 можно приготовить из 75 мл 0,75 н. раствора H_3PO_4 ? *Ответ: 187,5 мл.*

11.149. Сколько граммов KMnO_4 требуется для приготовления 1 л 1 н. раствора, если раствор будет применяться для реакций окисления в кислой среде ($\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$)? *Ответ: 31,6 г.*

1.150. Сколько граммов щелочи NaOH , содержащей 8 % примесей, следует взять, чтобы приготовить: а) 2 л 10 %-ного раствора NaOH , плотность которого $\rho = 1,11$ г/мл; б) 5 л 0,2 н. раствора NaOH ?

Ответ: а) 241,3 г; б) 43,5 г.

1.151. До какого объема следует разбавить 700 мл 0,2464 н. раствора, чтобы получить 0,2000 н. раствор? *Ответ: до 861 мл.*

1.152. Сколько мл 10 н. раствора HCl ($\rho = 1,16$ г/мл) следует добавить к 500 мл воды для получения раствора с массовой долей 2 %?

Ответ: 29,26 мл.

1.153. На нейтрализацию некоторого количества KOH , находящегося в растворе, израсходовано 30 мл раствора H_2SO_4 , молярная концентрация эквивалента которого равна 0,1 моль/л. Определить количество граммов щелочи в растворе. *Ответ: 0,168 г.*

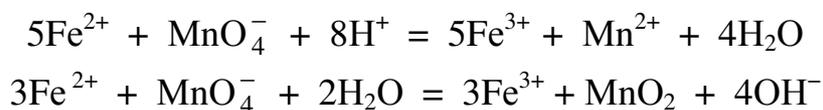
11.154. Рассчитать массовую долю буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в загрязненном образце, если на навеску образца 0,8750 г при титровании идет 20,40 мл 0,2120 н. раствора HCl . *Ответ: 94,26 %.*

11.155. Чему равны титры: а) 0,10 н. растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaCl ; б) 1,00 н. растворов HBr , NH_4OH , BaCl_2 ?

Ответ: а) 0,003705 г/мл, 0,005844 г/мл; б) 0,08092 г/мл, 0,003505 г/мл, 0,1041 г/мл.

11.156. Сколько граммов H_2SO_4 содержится в 5 л раствора, если на титрование 25,00 мл этого раствора израсходовано 22,50 мл 0,0950 н. раствора KOH ? *Ответ: 20,97 г.*

11.157. Приготовили 0,02 М раствор KMnO_4 . Какую молярную концентрацию эквивалента будет иметь этот раствор в приведенных реакциях:



11.158. Какую массу KMnO_4 надо взять для приготовления из него 500 мл 0,05 н. раствора для титрования в кислой среде? *Ответ: 0,7902 г.*

11.159. Рассчитать массу $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которую следует взять в мерную колбу вместимостью 500 мл, чтобы на титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовалось 20,25 мл раствора KMnO_4 , с концентрацией 3,2800 г/л. *Ответ: 2,649 г.*

11.160. Какой объем раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, имеющего концентрацию 25,00 г/л, эквивалентен 3,400 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в кислой среде? *Ответ: 23,99 мл.*

11.161. Какая масса комплексона-III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) требуется для приготовления 500 мл 0,01 М раствора? *Ответ: 1,86 г.*

11.162. Сколько миллилитров 0,02000 н. раствора KMnO_4 потребуется для титрования в кислой среде раствора FeSO_4 , содержащего 0,0200 г железа? *Ответ: 17,9 мл.*

11.163. Сколько миллилитров 2,00 н. раствора HNO_3 нужно взять для приготовления 3 л 0,1000 н. раствора? *Ответ: 150 мл.*

11.164. Сколько миллилитров 20 %-ного раствора HCl (плотностью 1,098 г/мл) нужно взять для приготовления 5 л 0,1 н. раствора? *Ответ: 83 мл.*

11.165. Вычислить количество граммов Na_2CO_3 в растворе, на титрование которого израсходовано 22,00 мл 0,1200 н. раствора HCl . *Ответ: 0,1399 г.*

11.166. На титрование 25 мл раствора Na_2CO_3 , имеющего титр, равный 0,005315 г/мл, пошло 26,82 мл раствора HCl . Определить титр и нормальность раствора соляной кислоты. *Ответ: 0,003412 г/мл; 0,0935 н.*

11.167. Вычислить нормальность 10 %-ного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ как окислителя ($\rho = 1,07$ г/мл), если дихромат калия восстанавливается до хлорида хрома (III). *Ответ: 21,82 н.*

11.168. В 1 л раствора содержится 10 г HClO_4 . Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора HClO_4 , исходя из реакции



Ответ: 0,81 н.

11.169. Рассчитать pH в растворах: а) 0,01 М HCl ; б) 0,05 М $\text{Ba}(\text{OH})_2$; в) 0,01 н. HCOOH ($K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$). *Ответ: а) 2; б) 13; в) 2,87.*

11.170. Чему равны pH растворов, содержащих : а) $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л H^+ ; б) 0,008 моль/л OH^- ? *Ответ: а) 3,7; б) 11,9.*

11.171. pH растворов равны: а) 2,63; б) 12,45. Чему равны в этих растворах концентрации H^+ и OH^- ?

*Ответ: а) $[\text{H}^+] = 2,34 \cdot 10^{-3}$, $[\text{OH}^-] = 4,27 \cdot 10^{-12}$;
б) $[\text{H}^+] = 3,54 \cdot 10^{-13}$, $[\text{OH}^-] = 2,82 \cdot 10^{-2}$.*

11.172. Чему равен pH 0,01 н. раствора NH_4OH , если известно, что $K_{\text{дис}} \text{NH}_4\text{OH}$ равна $1,76 \cdot 10^{-5}$? *Ответ: pH 10,63.*

11.173. Рассчитать pH 0,1 н. раствора NaHCO_3 , если степень гидролиза этой соли равна 0,002 %. *Ответ: 8,3.*

11.174. Вычислить pH в 0,01 н. растворе NH_4Cl , $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
Ответ: 5,62.

11.175. pH 0,08 н. раствора слабой одноосновной кислоты равен 2,4. Чему равна константа диссоциации этой кислоты? *Ответ: $2 \cdot 10^{-4}$.*

11.176. Определить pH раствора, в 1 л которого содержится 0,1 г гидроксида натрия. *Ответ: 11,4.*

11.177. Рассчитать pH 0,1 н. раствора HCN ($K_{\text{HCN}} = 4,9 \cdot 10^{-10}$) и pH 1 н. NH_4OH ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$).

11.178. К 25 мл 0,2 н. раствора CH_3COOH прибавили 25,1 мл 0,2 н. раствора NaOH . Вычислить pH полученного раствора (с учетом изменения объема). *Ответ: 10,6.*

11.179. Рассчитать pH в конечной точке титрования 240,2 мг уксусной кислоты, растворенной в 20 мл воды, 0,2 М раствором гидроксида натрия ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$). *Ответ: 8,88.*

11.180. 0,1 н. раствор CH_3COOH был нейтрализован 0,1 н. раствором NaOH на 80 % при титровании. Рассчитать pH полученного раствора.
Ответ: 5,4.

11.181. К 20 мл 0,1 н. раствора HCl прибавили 30 мл 0,1 н. раствора NaOH . Чему равен pH полученного раствора с учетом изменения объема раствора? *Ответ: 12,3.*

11.182. Найти (не учитывая изменения объема) область скачка pH и точку эквивалентности на кривой титрования 0,5 н. NH_4OH 0,5 н. раствором HCl . *Ответ: $\Delta \text{pH} = 6,25 - 3,30$; 4,78.*

11.183. Вычислить pH в точках: 0, 20, 40, 60, 80, 100 %-ного титрования 0,2 М раствора HCOOH 0,2 М раствором NaOH ($K_{\text{HCOOH}} = 2,24 \cdot 10^{-4}$).

11.184. Раствор содержит 0,056 моль/л NH_4OH и 0,1 моль/л NH_4Cl . Чему равен pH этого раствора и как он изменится при прибавлении к 1 л этого раствора 0,001 моль: а) NaOH ? б) HCl ?

Ответ: 9,00; а) увеличится на 0,01; б) уменьшится на 0,01.

11.185. Вычислить pH буферных смесей, содержащих: а) 0,01 М CH_3COOH и 0,01 М CH_3COOK ; б) 0,01 М CH_3COOH и 0,5 М CH_3COOK ; в) 0,5 М CH_3COOH и 0,01 М CH_3COOK , ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$).

Ответ: 4,76; 6,46; 3,06.

11.186. Сколько мл 0,5 н. раствора CH_3COONa нужно прибавить к 100 мл 2 н. раствора CH_3COOH , чтобы получилась буферная смесь с pH 4,0? *Ответ: 74 мл.*

11.187. Чему равен pH смеси, содержащей 0,01 моль CH_3COOH и 0,1 моль CH_3COONa ? ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$). *Ответ: 5,76.*

11.188. К 25 мл 0,2 н. раствора HCl прибавили : а) 24,95 мл ; б) 25,05 мл 0,1 н. раствора NaOH. Чему равен pH раствора в обоих случаях?

Ответ: а) 4; б) 10.

11.189. При приготовлении формиатной буферной смеси 100 мл 23 н. раствора муравьиной кислоты HCOOH смешали с 3 мл 15 н. раствора NH₄OH ($K_{\text{HCOOH}} = 2 \cdot 10^{-4}$). Вычислить pH смеси. *Ответ: 2,05.*

11.190. Сколько миллилитров 0,5 н. раствора CH₃COONa надо прибавить к 100 мл 2 н. раствора CH₃COOH, чтобы получилась буферная смесь с pH 4,0? *Ответ: 74 мл.*

11.191. Вычислить потенциал пары Mn²⁺/Mn при концентрациях ионов марганца, равных: а) 2 моль/л; б) 0,005 моль/л ($\varphi^\circ \text{Mn}^{2+}/\text{Mn} = -1,19 \text{ В}$).

Ответ: а) -1,171 В; б) -1,241 В.

11.192. Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал раствора в точке эквивалентности титрования 0,1 н. раствора FeSO₄ 0,1 н. раствором KMnO₄ (при pH = 0). *Ответ: 1,39 В.*

11.193. Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал раствора FeSO₄, оттитрованного раствором KMnO₄ (при кислотности 1 н.): а) на 95 %; б) с избытком в 5 %. *Ответ: а) 0,844 В; б) 1,495 В.*

11.194. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал перманганата при $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$ и концентрации ионов водорода, равной: а) 1 моль/л; б) 10⁻⁵ моль/л. *Ответ: а) 1,51 В; б) 1,046 В.*

11.195. Вычислить потенциал системы Sn(IV)/Sn(II) при концентрации Sn(IV), равной 0,1 моль/л, а Sn(II) – 0,0001 моль/л. *Ответ: 0,237 В.*

11.196. Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал в растворе, полученном при приливании к 20 мл 0,1 н. раствора FeSO₄ 18 мл 0,1 н. раствора KMnO₄. *Ответ: 0,825 В.*

11.197. Вычислить потенциал платинового электрода, опущенного в раствор, содержащий 0,1 моль/л ионов VO₂⁺, 0,1 моль/л ионов VO²⁺ и 4 моль/л хлорной кислоты ($\varphi^\circ \text{VO}_2^+ / \text{VO}^{2+} = 1,000 \text{ В}$). *Ответ: 1,071 В.*

11.198. Рассчитать отношение концентраций окисленной и восстановленной форм в растворе, содержащем ионы Fe³⁺ и Fe²⁺, если известно, что потенциал платинового электрода в этом растворе по отношению к стандартному водородному электроду равен 0,948 В ($\varphi^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,771 \text{ В}$). *Ответ: 1000:1.*

11.199. Перечислить наиболее распространенные окислительно-восстановительные методы титриметрического анализа. Какие титранты и индикаторы применяются в каждом из этих методов?

11.200. С чем связано появление синей окраски раствора при комплексонометрическом титровании кальция в среде аммонийного буфера с индикатором эриохром черным Т?

Раздел 2

ОСНОВЫ БИОТЕХНОЛОГИИ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВ

Глава 12

ТЕХНОЛОГИИ ЖИВЫХ СИСТЕМ. БИОТЕХНОЛОГИЯ

Биотехнология – это использование живых организмов и биологических процессов в производстве. Термин «биотехнология» получил широкое распространение с середины 70-х годов XX века, хотя такие отрасли биотехнологии, как хлебопечение, виноделие, пивоварение, сыроварение, основанные на применении микроорганизмов, известны с незапамятных времен. Современная биотехнология характеризуется использованием биологических методов для борьбы с загрязнением окружающей среды (очистки вод), для защиты растений от вредителей и болезней, производства антибиотиков, гормональных препаратов.

Развитие генетики позволяет получать ранее недоступные препараты (инсулин, гормон роста, интерферон и др.). К достижениям биотехнологии можно отнести применение иммобилизованных ферментов, получение синтетических вакцин, использование клеточной технологии в племенном деле.

§ 12.1. Микроорганизмы как эффективные преобразователи веществ в окружающей среде

Мир микроорганизмов обширен и разнообразен. Он включает в себя многие тысячи представителей разных систематических групп, причем открываются все новые и новые виды. Размеры микроорганизмов меньше разрешающей способности человеческого глаза (около 0,2 мм), поэтому их изучение связано с использованием микроскопов, а также особых методов выращивания, обычно на стерильных средах, и последующим выделением в виде чистых культур.

Чистая культура микроорганизмов одного вида, у которых изучены морфологические и физиологические особенности, называется *штаммом*. Разнообразные штаммы микроорганизмов одного и того же вида могут по ряду свойств, например, по чувствительности к антибиотикам, отличаться друг от друга.

На основании особенностей организации клеток, т.е. их морфологии, микроорганизмы подразделяют на *прокариоты* и *эукариоты*. К прокариотам относятся наиболее простые виды микроорганизмов, например, бактерии, так называемые микрофлоры. Более сложные виды микроорганизмов носят название эукариотов; их морфология и физиология достаточно сложны. К эукариотам относятся многие водоросли, простейшие, например, амёбы и грибы. По строению клеток они принципиально не отличаются от высших растений и животных, включая человека.

Микроорганизмы подвижны. Размножение их чаще всего происходит путем простого деления клеток, иногда почкованием или другими бесполовыми способами. Однако у многих эукариотов размножение осуществляется половым путем, в результате которого возникают новые комбинации генов. *Ген* – это единица наследственности, вернее единица наследственного материала, то есть определенного участка высокомолекулярного биополимера – дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), ответственной за формирование какого либо признака, например, цвета глаз у человека. Совокупность всех генов организма составляет его генетическую конституцию, так называемый *генотип*. Генетическая рекомбинация, или обмен генов, имеет место и у прокариотов, однако в отличие от эукариотов, при этом происходит лишь частичная передача генетического материала из одной клетки в другую.

Иногда к микроорганизмам относят и *вирусы*, но чаще их рассматривают как особую категорию биологических объектов, поскольку они не имеют клеточного строения, содержат, в отличие от эукариотов и прокариотов, лишь один тип нуклеиновых кислот и размножаются только в чужих клетках, так называемых клетках хозяина. Вирусы находят у разных организмов, в том числе и у бактерий. Вирусы бактерий принято называть *бактериофагами*.

Несмотря на малые размеры, микроорганизмы могут осуществлять разнообразные процессы, имеющие большое значение в природе и в практической деятельности человека.

Важным свойством микроорганизмов является их способность к быстрому размножению. Известны бактерии, которые делятся каждые 30...60 и даже 8...10 минут, в результате из одной бактериальной клетки массой около $2,5 \cdot 10^{-12}$ г за 2–4 сут в условиях неограниченного роста может образоваться биомасса в количестве более 10 тонн. В действительности этого конечно не происходит, так как действуют различные лимитирующие факторы, связанные с доступностью питательных веществ, но ясно одно, что возможности микроорганизмов в данном отношении намного превосходят растения и животных. Для примера можно привести следующие данные по увеличению биомассы.

Время, необходимое для удвоения биомассы некоторых микроорганизмов, растений и животных составляет: бактерии и дрожжи – 20-120

мин, плесени и водоросли – 2-6 ч, трава и растения – 1-2 дня, цыплята – 2-4 дня, поросята – 4-6 недель, крупный рогатый скот – 1-2 месяца.

Из представленных данных видно, что микроорганизмы обладают явным преимуществом по скорости увеличения количества биомассы по сравнению с другими живыми объектами.

В зависимости от вида дыхания микроорганизмы подразделяются на *аэробов* и *анаэробов*. Для первых видов микроорганизмов для дыхания обязательно требуется кислород или воздух. Вторые могут жить в бескислородных условиях и потреблять в процессе своей жизнедеятельности H_2S , а также сульфат- или нитрат- и другие ионы.

Максимальная температура, при которой может существовать большинство известных микроорганизмов обычно не превышает 40–50 °С, но споры некоторых бактерий сохраняют способность к прорастанию даже после их прогревания при температурах 100–160 °С. Обнаружены также бактерии, растущие при 90–110 °С. Они получили название *термофилов* в отличие от обычных бактерий, живущих при 40–50 °С, которые носят название *мезофилов*. Некоторые микроорганизмы, называемые *психрофилами*, могут расти только при температуре 5–20 °С.

Известны *ацидофильные микроорганизмы*, которые выдерживают высокую концентрацию кислот и растут при рН среды ниже 1,0. В природе существуют также формы микроорганизмов, живущих в щелочной среде. Некоторые микроорганизмы проявляют высокую устойчивость к ионам тяжелых металлов, обычно токсичных в достаточно низких концентрациях. Интересную группу представляют красные *галобактерии*, способные расти даже в насыщенном растворе NaCl.

Отдельные микроорганизмы переносят значительное гидростатическое давление до 1000–1400 атм. Многие виды микроорганизмов сохраняют свою жизнедеятельность в глубоком вакууме. Известны микроорганизмы, выдерживающие высокие дозы ионизирующего излучения, причем некоторые из них могут существовать в атомных реакторах.

Очень разнообразны микроорганизмы в отношении питания. Многие микроорганизмы, называемые *автотрофами*, синтезируют все необходимые компоненты клеток из углекислоты и воды. К их числу относятся микроформы водорослей и ряд бактерий, которые, как и зеленые растения, используют для биосинтетических процессов энергию света, т.е. осуществляют фотосинтез.

Некоторые микроорганизмы нуждаются для роста в таких биогенных элементах (*биогенах*), как азот, фосфор, сера, марганец, а также в готовых органических соединениях, например, в витаминах. Такие микроорганизмы носят название *гетеротрофы* и к ним относятся многие бактерии, грибы и простейшие. Часть таких микроорганизмов растет только на сложных средах, содержащих витамины, аминокислоты и другие органические соединения.

В целом микроорганизмы способны использовать весьма разнообразный ассортимент питательных веществ – субстратов, начиная с высокомолекулярных (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды) и кончая низкомолекулярными соединениями (аминокислоты, глюкоза). К числу органических соединений, которые используются микроорганизмами, обычно относят целлюлозу, лигнин, углеводы, углеводороды и ряд других соединений. Известны микроорганизмы, использующие для своего роста не только природные вещества, но также синтетические пластмассы, пестициды и другие соединения не природного происхождения.

Уникальным свойством ряда бактерий (нитрифицирующие бактерии) является способность фиксировать и усваивать молекулярный азот, что имеет существенное значение для плодородия почв и общего круговорота азота в природе.

Чрезвычайно важно для практики то обстоятельство, что в процессе роста микроорганизмов на различных субстратах они способны выделять в питательную среду такие важные химические соединения как ферменты, полисахариды, антибиотики, органические кислоты и другие продукты их первичного и вторичного метаболизма.

Метаболизм, т.е. обмен веществ, у многих микроорганизмов может существенно меняться в зависимости от условий среды. Этот факт помогает выяснить механизм, лежащий в основе регуляции ряда биохимических реакций, с целью получения нужных для практики химических веществ.

Огромное значение имеет исследование микроорганизмов для развития молекулярной биологии и генетики. Достаточно напомнить, что первые данные относительно роли дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) как носителя генетической информации были получены в опытах на бактериях. Эти опыты явились основой для развития генетической инженерии, т.е. получении штаммов из прокариотов или простейших эукариотов – продуцентов таких важных для человека белков как инсулин, соматотропин, некоторых сывороток гепатита, антикоагулянтов, пептидных гормонов, отсутствие которых может оказаться летальным для человека.

Изучение биохимии и жизнедеятельности микроорганизмов вносит ценный вклад в понимание биологической эволюции. Эти исследования расширяют представления о роли биосферы в условиях земного существования, к которой относятся почва, вода, воздух и весь животный мир, населяющий нашу планету, а также имеет большое значение в связи с вопросом о существовании жизни на других планетах в условиях других галактик.

Строение и типы клеток. Поворотным пунктом в понимании живых систем можно считать 1838 год, когда немецкие ученые ботаник М.Я. Шлейден и биолог Т. Шванн впервые сформулировали *клеточную теорию*, постулировавшую, что все живые системы состоят из клеток и продуктов их жизнедеятельности. Таким образом, была создана концепция основного

строительного элемента жизни. Эта концепция об общем для всех живых организмов элементе структуры позволила разделить изучение живых систем на два этапа, на первом из которых исследуют составляющие системы клетки, а затем на этой основе стараются понять структуру организма в целом.

Наличие общих для всех клеток особенностей, как правило, существенно упрощает задачу изучения поведения микроорганизмов. Сконцентрировав внимание на самых универсальных функциях клеток, можно создать основу для понимания функций всех живых систем.

Вышеназванный подход во многих случаях является вполне оправданным, но это вовсе не значит, что все существующие клетки идентичны. Напротив, клетки мышц, например, резко отличаются от клеток глаза или мозга. Еще большие отличия наблюдаются между клетками растений и животных.

Существует множество типов одноклеточных организмов, которые вкуче со всеми их особенностями строения могут быть разделены на две основные группы: прокариотов и эукариотов.

Прокариотические клетки. Структура прокариотических клеток или прокариотов, также как и других клеточных систем, была установлена с помощью электронных микроскопов высокой разрешающей способности. В настоящее время достоверно установлено, что прокариоты не имеют заключенного в мембрану ядра, отличаются относительно небольшими размерами и простотой строения. Обычно они существуют изолированно, вне связи с другими клетками. Линейные размеры этих клеток, которые могут иметь сферическую, палочкообразную или спиральную форму, как правило, составляют от 0,5 до 3 мкм. В первом приближении можно считать, что масса одного прокариота составляет 10^{-12} г.

Микроорганизмы этого типа растут очень быстро и широко распространены в природе. Некоторые прокариоты могут удваиваться в размере, массе и числе за 20 мин. Прокариоты, как правило, биохимически универсальны в том смысле, что они могут усваивать самые разнообразные питательные вещества из имеющейся в окружающей среде смеси. Эта особенность прокариот способствует тому, что прокариотические клетки могут приспособиться к самым разным условиям. Поскольку прокариоты обычно существуют как изолированные одноклеточные организмы, у них практически нет средств контроля окружающей среды. По этой причине проявляемая ими гибкость в выборе питательных веществ необходима для их выживания, *Быстрый рост и биохимическая универсальность прокариот делают их незаменимыми в биологических исследованиях и биохимической технологии.*

Прокариотическая клетка окружена жесткой стенкой толщиной около 200 Å. Стенка обеспечивает сохранение клетки как единого целого, что необходимо для ее выживания в меняющихся условиях среды. Непосред-

ственно под стенкой расположена клеточная мембрана, которая обычно имеет толщину около 70 Å и по строению не отличается от мембран других клеток. Иногда ее называют *плазматической мембраной*. Важнейшая функция мембраны заключается в транспорте веществ из клетки в среду и наоборот, причем от мембраны зависит, какие вещества и с какой скоростью будут транспортироваться в клетку и из клетки. Внутри клетки имеется довольно большая, четко не ограниченная область, называемая *нуклеоидом*, которая играет основную роль в контроле жизненно важных функций клетки. Темные пятнышки неправильной формы внутри клетки изображают *рибосомы* – центры важнейшего биохимического процесса – белкового синтеза. *Цитоплазмой* называется жидкость, занимающая весь остальной объем клетки. В прокариотической клетке имеются также светлые, напоминающие пузырьки области, называемые *резервными гранулами*.

Обладая многими общими структурными и функциональными элементами, различные прокариоты могут в то же время существенно отличаться друг от друга. Например, у сине-зеленых водорослей имеются мембраны, способные улавливать энергию света и использовать ее для фотосинтеза. В этом сложном процессе усвоения солнечной энергии клетки обеспечиваются необходимым для их жизнедеятельности органическим веществом и выделяют в атмосферу кислород.

Второй основной тип клеток составляют *эукариотические клетки*. Эукариотами называют клетки, ядро которых заключено в мембрану. Как правило, эукариотическая клетка по объему в 1000 – 10 000 раз больше прокариотической. *К этому типу клеток принадлежат все клетки высших организмов*. Эукариотические клетки отличаются большим разнообразием форм, что необходимо, в частности, для обеспечения различных специализированных функций. В составе высших организмов эти клетки существуют и взаимодействуют друг с другом различными путями и поэтому не нуждаются в биохимической гибкости и приспособляемости, столь необходимых для прокариотов.

По степени сложности внутренней структуры эукариоты намного превосходят прокариотические клетки. Для эукариот характерна высокая степень пространственной организации и дифференциации отдельных элементов клеточной структуры. Внутренний объем клетки разделен на ряд четко ограниченных структурных компонентов. Каждый из этих компонентов имеет свою структуру и функцию, необходимую для нормальной жизнедеятельности всей клетки.

Клетка окружена плазматической мембраной, аналогичной мембране прокариот. Снаружи эта мембрана может быть защищена клеточной стенкой или оболочкой. Природа других покровных структур клетки зависит от ее типа. Так, клетки высших животных обычно окружены тонкой оболочкой, особые адгезивные свойства которой существенны для связывания

клеток друг с другом и последующего образования специализированных тканей и органов (например, печени). Клетки растений, напротив, обычно окружены очень толстой и прочной стенкой. Стенки отмерших клеток деревьев представляют собой основную составную часть древесины.

В специализации различных структурных элементов эукариот большую роль играют внутриклеточные мембраны. От клеточной мембраны внутрь клетки отходит сложная мембранная система, называемая *эндоплазматическим ретикулумом* или *эндоплазматической сетью*. Ядра эукариот окружены пористыми мембранами. К поверхности большинства элементов эндоплазматического ретикулума прикреплены рибосомы – центры белкового синтеза, о чем уже упоминалось в главе, посвященной прокариотам. Рибосомы последних, однако, несколько меньше рибосом эукариот.

Основной функцией *ядра эукариот* является контроль и регулирование каталитической активности рибосом, причем выделяемые ядром химические посредники не только регулируют скорость химических реакций, но и определяют последовательность присоединения аминокислот при синтезе белка.

Ядро представляет собой один из структурных элементов клетки, окруженной мембранами. Эти специализированные заключенные в мембрану структуры в общем случае называют *органоидами*. *Митохондрии* – это органойды с чрезвычайно специализированной и высокоупорядоченной специализированной структурой; митохондрии катализируют реакции, являющиеся основным источником клеточной энергии. В клетках *прототрофов*, которые в качестве первичного источника энергии используют свет, роль основного генератора энергии играют другие органойды – хлоропласты. Помимо обеспечения клеток энергией хлоропласты и митохондрии выполняют и многие другие биохимические функции.

У эукариот есть и другие органойды – *комплекс Гольджи* (аппарат Гольджи, пластинчатый комплекс), *лизосомы* и *вакуоли*. В самых общих чертах их функции сводятся к осуществлению некоторых химических реакций и к компартиментализации (т.е. к приуроченности к определенным участкам клетки) ряда соединений, обеспечивающих изоляцию последних от остальной плазмы. Процессы компартиментализации важны как с точки зрения эффективности протекания реакций, так и с точки зрения предотвращения нежелательных взаимодействий между содержимым органойдов и другими компонентами клетки.

Обнаружение описанных выше типов органойдов в самых различных эукариотах позволило по-новому оценить основные преимущества клеточной теории. Теперь различные стороны жизнедеятельности клеток можно рассматривать как сумму происходящих в органоидах процессов, каждый из которых в свою очередь можно изучать отдельно. Считается, что органойды одного типа выполняют аналогичные операции и функции незави-

симо от природы клеток, к которым они принадлежат; пока что не обнаружено исключений из этого правила.

Характеристика микроорганизмов. Все живые существа с очень простой биологической организацией по сравнению с растениями и животными относятся по микробиологической классификации к *царству протистов*. К этому царству принадлежат все одноклеточные, а также многоклеточные организмы, построенные из клеток только одного типа (бактерии, сине-зеленые водоросли, грибы, водоросли, простейшие, плесени, дрожжи), тогда как растения и животные отличаются большим разнообразием типов клеток.

Бактерии. Бактерии представляют собой относительно небольшие организмы, обычно заключенные в жесткую оболочку. У многих видов бактерий наружная сторона клеточной стенки покрыта упругой, вязкой оболочкой, называемой капсулой или слизистым слоем. Бактерии представляют собой одноклеточные организмы; морфологически они могут быть разделены на три основные группы: спиралевидные – *Spirilla*, сферические – *Cocci* и палочкообразные – *Bacilli*. Большинство бактерий не способно поглощать световую энергию, может самопроизвольно передвигаться и размножаться путем деления на две дочерние клетки, хотя из всех этих правил известно множество исключений.

Часть бактерий окрашивается на чашках Петри, специальных стеклянных чашечках, где обычно выращиваются микроорганизмы, красителем – кристаллическим фиолетовым в голубой цвет и носит название *грамположительных* в честь исследователя Грама, предложившего подобную классификацию бактерий, другая часть бактерий не окрашивается этим красителем в голубой цвет и носит название *грамотрицательных*. Многие бактерии по своим свойствам хорошо коррелируют с этой цветной реакцией, отражающей существенные различия в структуре их оболочек.

При промышленном использовании микроорганизмов особенно важен вопрос, обязательна ли подача кислорода в питательную среду. Как уже отмечалось ранее, в *аэробных* процессах для питания микроорганизмов необходима подача кислорода или воздуха. К числу таких процессов относятся практически важные микробиологические производства уксуса, некоторых антибиотиков и добавок к кормам сельскохозяйственных животных. Одна из основных трудностей при разработке технологии подобных процессов, связана с ограниченной растворимостью кислорода в типичных для таких систем водных средах. В *анаэробных* процессах, например в производстве некоторых спиртов или при переработке органических отходов, микроорганизмы с успехом функционируют и в отсутствии кислорода.

Для промышленного использования и контроля бактериального заражения не менее важна способность бактерий образовывать в неблагоприятных условиях так называемые *эндоспоры*. Последние представляют

собой «спящую» форму клетки, в которой они без вредных для себя последствий переносят воздействие повышенной температуры, радиации и ядохимикатов. Когда споры оказываются в пригодной для их жизнедеятельности среде, они превращаются в нормально функционирующие клетки. В отличие от споровой формы это нормальное, биологически активное состояние клеток часто называют *вегетативной* формой.

Существуют две основные группы бактерий: спорообразующие и не способные образовывать споры. Как уже отмечалось ранее, споры спорообразующих бактерий весьма устойчивы. Например, аэробные бактерии рода *Bacillus* чрезвычайно широко распространены в природе и легко адаптируются в любых условиях, давая устойчивые споры. С другой стороны, для нормально развивающихся в анаэробных условиях вегетативных форм некоторых видов *Clostridium* кислород летален, однако споры этих бактерий устойчивы к действию кислорода. Другие бактерии, вегетативные формы которых быстро погибают при 45°C, образуют споры, выдерживающие кипячение в воде в течение нескольких часов. Отсюда следует, что если мы хотим убить микроорганизмы нагреванием (*тепловой стерилизацией*), то для уничтожения спорообразующих бактерий необходимы более высокие температуры – обычно кипячение под давлением в автоклавах при температурах выше 120°C.

Дрожжи. Дрожжи составляют один из важных классов отдела грибов. Грибы, как и бактерии, широко распространены в природе, хотя обычно они живут в почве в относительно менее влажных по сравнению с бактериями регионах. Грибы не способны усваивать энергию солнечного света и, как правило, существуют изолировано в виде отдельных одноклеточных организмов. Несмотря на то, что для большинства грибов характерна довольно сложная морфология, дрожжи легко отличить по внешнему виду – обычно они представляют собой отдельные небольшие клетки длиной от 5 до 30 мкм и шириной от 1 до 5 мкм.

Дрожжи могут размножаться бесполым и половым путями. При почковании на родительской клетке сначала начинает расти небольшой отросток. Отделение дочерней клетки от родительской происходит не сразу, благодаря чему становится возможным образование колоний дрожжевых клеток, состоящих из нескольких поколений. В результате деления из одной клетки образуются две новые. Половое размножение дрожжевых клеток также возможно и осуществляется путем слияния двух *гаплоидных* (имеющих одинарный набор хромосом) клеток, которое сопровождается разрушением пограничной стенки и образованием *диплоидной* (имеющей два набора хромосом) *зиготы*. Ядро в диплоидной клетке может претерпевать одно или несколько делений, в результате которых образуются *аскоспоры*; каждая из аскоспор в конце концов становится индивидуальной новой гаплоидной клеткой, которая может затем размножаться посредством почкования, деления или половым путем. Аскоспоры, представляющие со-

бой в данном случае закономерный результат размножения этих организмов, не следует путать с рассмотренными выше *эндоспорами*, образующимися в качестве защитной реакции на окружающую среду.

В производстве спиртных напитков дрожжи представляют собой единственно промышленно используемый тип микроорганизмов. Помимо производства пива и вина анаэробные дрожжи применяются для получения в промышленных масштабах технического этилового спирта и глицерина. Как известно, дрожжи также широко используются при выпечке хлеба и как белково-витаминные добавки к кормам для сельскохозяйственных животных.

Плесени. Плесени – это высшие грибы, обладающие вегетативной структурой, называемой *мицелием*. Мицелий представляет собой сильно разветвленную систему трубок. Внутри этих трубок находится подвижная цитоплазма, содержащая множество ядер. Мицелий может состоять из нескольких типов родственных клеток, длинные, тонкие нити клеток мицелия называют *гифами*. В некоторых случаях мицелий может быть очень плотным. Учитывая необходимость подачи кислорода для нормальной жизнедеятельности плесеней, это может вызвать большие затруднения в их культивировании, поскольку мицелий может оказывать существенное сопротивление массопередаче при перемешивании.

Как и дрожжи, плесени не содержат хлорофилла и обычно не способны передвигаться. Как правило, плесени размножаются спорами половым или бесполовым путем. Свойства спор играют большую роль в классификации грибов.

С промышленной точки зрения наиболее важны плесени *Aspergillus* и *Penicillium*. К числу основных продуктов метаболизма этих микроорганизмов относятся *антибиотики* (продукты жизнедеятельности плесеней, убивающие некоторые микроорганизмы или подавляющие их рост), органические кислоты и биологические катализаторы – *ферменты*.

Один из штаммов *Aspergillus niger* в нормальных условиях продуцирует щавелевую кислоту, но если питательная среда обеднена фосфатами и ионами некоторых металлов, например меди, железа и магния, то преимущественно образуется лимонная кислота. Эта особенность лежит в основе промышленного биохимического способа производства лимонной кислоты. Таким образом, плесень *A. niger* может служить интересным примером различия в подходах к разработке и оптимизации биохимических и биотехнологических процессов. В биологических системах путем сравнительно небольшого изменения состава питательной среды может быть достигнута значительно большая селективность метаболических процессов.

Еще одно фундаментальное отличие между микробиологическими и небиологическими процессами можно проиллюстрировать на примере пенициллина. Основные успехи в производстве этого антибиотика были достигнуты благодаря получению высокопродуктивных *мутантов* исходного

штамма *Penicillium* путем ультрафиолетового облучения его спор. Мутации могут вызываться различными агентами и часто приводят к увеличению выхода нужного продукта метаболизма на несколько порядков. Еще большее значение имеют мутации в генетической инженерии.

Известна также *актиномицеты* – группа микроорганизмов, которые обладают свойствами как грибов, так и бактерий. Эти микроорганизмы широко применяются в производстве антибиотиков. Хотя формально актиномицеты относятся к бактериям, по способности образовывать длинные, чрезвычайно разветвленные гифы они напоминают грибы. Процессы производства антибиотиков с использованием актиномицетов и плесеней также имеют много общего. Актиномицеты сближает с бактериями их восприимчивость к заражению одними и теми же вирусами и устойчивость к вирусным заболеваниям.

Водоросли и простейшие. Эти относительно большие эукариоты обладают сложным и высокоупорядоченным строением. *Эвгленовые водоросли*, например, передвигаются при помощи жгутиков, у них нет жесткой оболочки, но имеется чувствительное к свету пятно, называемое *глазком*. Последнее реагирует на свет и заставляет клетки двигаться к более освещенному месту, что немаловажно для жизнедеятельности этой водоросли, усваивающей, как и большинство других водорослей, световую энергию. Многие *диатомовые* (другой вид водорослей) имеют наружные двухстворчатые оболочки (панцири) разнообразной формы, состоящие в основном из кремнезема. Эти панцири широко используются в промышленности в качестве фильтрующего материала.

Повышенный интерес к водорослям обусловлен их потенциальной ценностью в качестве возможного продукта питания или в качестве добавки к пищевым продуктам. В Японии, например, в настоящее время работает несколько промышленных установок, на которых культивируют водоросли именно для этих целей. Кроме того, в Азии в довольно широких масштабах в пищу употребляют морские водоросли. Последние не являются микроорганизмами и построены из множества однотипных клеток. Как и более простые сине-зеленые водоросли, водоросли-эукариоты выполняют важную функцию в круговороте веществ на земле.

В известном смысле водоросли можно рассматривать как примитивные растения, точно также *простейших*, не способных усваивать солнечную энергию, можно считать примитивными животными. Естественная среда обитания, морфология и активность простейших изменяются в довольно широких пределах. Некоторые *трипаносомы*, например, являются переносчиками серьезных заболеваний, включая африканскую сонную болезнь, или трипаносомиаз. С другой стороны, простейшие *Trichonympha* населяют кишечник термитов и помогают им переваривать древесину. Амебы не обладают какой-либо определенной формой и постоянно меня-

ют свои внешние очертания, в то время как для солнечников (*Heliozoa*) характерно наличие внутреннего скелета и определенной формы.

Хотя простейшие не используются в настоящее время в промышленном масштабе ни для производства клеточной биомассы, ни для синтеза продуктов их жизнедеятельности, они наряду с микроорганизмами играют большую роль в биологической очистке сточных вод. С точки зрения микробиологии эти процессы, широко применяющиеся во всем мире в городах и на больших промышленных предприятиях, поразительно сложны. Бытовые и промышленные сточные воды представляют собой сложную смесь, в состав которой входят различные питательные вещества и самые разнообразные микроорганизмы; поэтому для обработки стоков необходимо большое количество протистов. Эти организмы конкурируют в потреблении питательных веществ, уничтожают друг друга и взаимодействуют многими другими путями, характерными для небольшой экологической системы.

Растительные и животные клетки. Многие вакцины и другие биохимикаты продуцируются в окружающую среду при культивировании животных клеток в реакторах, т.е. при выращивании клеток вне организма животного. Совершенствование методов выращивания тканевых клеток и разрабатываемые в последние годы методы трансформации животных и растительных клеток открывают новые многообещающие пути для их значительно более широкого промышленного использования. Как выяснилось в последнее десятилетие тканевые клетки можно выращивать почти в таких же реакторах, какие используются для культивирования микроорганизмов, получивших название *биореакторы*.

Если часть ткани животного, обычно получаемую путем разрушения межклеточных связей, поместить в соответствующую питательную среду, то большинство типов клеток погибнут в течение нескольких дней, недель или месяцев. Другие клетки в этих условиях, напротив, будут размножаться и дадут так называемую *первичную линию клеток*. В ряде случаев эти клетки удается *пассивировать*, т.е. перенести в свежую питательную среду, где снова происходит размножение клеток, приводящее ко *вторичной линии клеток*. Некоторые вторичные клетки, выдерживающие, по всей вероятности, неограниченное число пассажей, называют *стабильной, перманентной или установившейся линией клеток*.

Многие линии клеток получены из эпителиальных тканей, например кожного покрова, соединительных тканей, крови и лимфы ряда животных, в том числе человека, хомяка, обезьяны и мыши. Как показали исследования, культуры некоторых тканевых клеток можно выращивать в виде суспензий в жидкой среде, но для роста большинства линий клеток необходимо их закрепление на твердой поверхности, что налагает серьезные ограничения на масштабы промышленного производства вакцин и других биологических продуктов на основе культур животных клеток.

Культуры некоторых клеток растительного происхождения можно выращивать также в виде *каллюса* (нароста недифференцированной ткани растения на твердой питательной среде) или в виде суспензии агрегированных клеток. Поскольку растения продуцируют множество практически важных физиологически активных соединений, в том числе душистые вещества, красители, лекарственные средства, опиаты, использование культур растительных клеток является весьма перспективной областью биотехнологии. Как показывают исследования, культуры растительных клеток могут служить весьма специфическими биокатализаторами многих химических реакций, а также являются весьма полезными для сельского хозяйства, например для регенерации целого растения.

Следует отметить, что можно культивировать также тканевые клетки и некоторых насекомых и других беспозвоночных, однако подобное культивирование еще достаточно ограничено.

§ 12.2. Химические основы жизни

Любой организм должен синтезировать все химические соединения, необходимые для жизнедеятельности и размножения клеток, поэтому, прежде чем приступить к изложению дальнейших основ биотехнологии, необходимо ознакомиться с реагентами, продуктами реакций, катализаторами и химическими регуляторами, которые принимают участие в сложной сети химических превращений, происходящих в клетке.

Химические соединения живых организмов – это преимущественно высокомолекулярные соединения, преобладающие в клетке, а также соответствующие небольшие мономерные молекулы, из которых построены эти полимеры. Полимерные соединения клетки делятся на четыре основных класса: жиры и липиды, полисахариды (целлюлоза, крахмал и т.д.), носители информации – полидезоксирибонуклеиновые и полирибонуклеиновые кислоты (ДНК и РНК соответственно), а также белки. Физико-химические свойства этих соединений важны как для понимания функций клетки, так и для рационального проектирования технологических процессов с участием живых клеток.

В зависимости от строения различные биологические полимеры целесообразно подразделять, также как и химические, на гомополимеры и сополимеры. *Биологические гомополимеры* построены из мономерных единиц одного типа. В этом случае полимеры, содержащие мономерные звенья одного типа, отличаются друг от друга прежде всего молекулярной массой и степенью разветвленности полимерных цепей.

Основная функция гомополимеров в клетке заключается в создании *структурных элементов*, обладающих механической прочностью, химической инертностью и достаточной проницаемостью. Кроме того, в виде гомополимеров в клетках часто хранятся запасы *питательных веществ*, на-

пример, глюкоза может храниться в виде биополимера гликогена, своеобразного резервного полисахарида клетки, обеспечивающего снижение мольной концентрации раствора в 10 000 раз или даже в большей степени. Полимер является удобной формой хранения питательных веществ в тех случаях, когда клетке необходимо создать их избыток без существенного изменения внутриклеточного осмотического давления, которое может разорвать клетку.

Биологические сополимеры построены из нескольких различных мономерных звеньев, число которых может достигать 20. Каждый из таких полимеров имеет определенную молекулярную массу и характерный мономерный состав. Более того, остатки мономеров соединены в строго определенной, генетически запрограммированной последовательности.

Биологические соединения, построенные из таких элементов, как углерод, кислород, азот, водород, фосфор, сера, отличаются не только большим разнообразием, но и высокой устойчивостью. Как правило, они очень медленно взаимодействуют друг с другом, с водой или другими компонентами клетки. Химические реакции с участием таких соединений ускоряются биологическими катализаторами – особыми белками, называемыми *ферментами*. Таким образом, клетка может регулировать как природу, так и скорость происходящих в ней химических реакций путем изменения концентраций ферментов.

Фосфор и сера входят в состав органического вещества всех живых существ, хотя и в относительно небольших количествах. В клетках также всегда присутствуют ионы натрия, калия, магния, кальция и хлора, а также следовые количества марганца, железа, кобальта, меди и цинка, которые необходимы для активации определенных ферментов. Для нормальной жизнедеятельности некоторых организмов требуются также ничтожные количества *микроэлементов*: бора, алюминия, ванадия, молибдена, йода, кремния, фтора и олова. В общем случае для нормальной жизнедеятельности организмов необходимы по меньшей мере 24 различных химических элемента.

Клетки живут в водной среде. Вода обладает целым рядом весьма необычных свойств (высокой теплотой испарения, высокой диэлектрической проницаемостью, способностью образовывать при диссоциации кислоты и основания, склонностью к образованию водородных связей), благодаря которым она является чрезвычайно важным реагентом, участвующим во многих катализируемых ферментами реакций. Кроме того, свойства, проявляемые биополимерами, в значительной степени зависят от свойств того растворителя, в среде которого они находятся. На этом принципе основаны, в частности, многие процессы разделения как биополимеров, так и мономеров.

Липиды. Липидами называют биоорганические соединения, растворимые в неполярных растворителях (бензоле, хлороформе, эфире и т.д.) и практически нерастворимых в воде. Из такого определения следует, что липиды могут иметь различное химическое строение и выполнять различные биологические функции. Их относительно низкая растворимость в водных средах является причиной того, что липиды встречаются в основном в неводных биологических фазах, в особенности в клеточных мембранах и мембранах органоидов. К липидам относятся прежде всего жиры, представляющие собой резервы биологического топлива, а также важные промежуточные продукты биологических процессов. Липиды также входят в состав более сложных соединений, например липопротеинов и липосахаридов, которые опять-таки располагаются в основном в биологических мембранах клеток и во внешних оболочках некоторых вирусов.

Жирные кислоты и родственные липиды. В состав липидов входят насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты. Насыщенные жирные кислоты представляют собой относительно простые вещества общей формулы $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$. В процессе биосинтеза углеводородная цепь жирных кислот строится из идентичных мономерных звеньев с двумя атомами углерода, поэтому жирные кислоты можно рассматривать как не несущие информации короткие биополимеры с концевой карбоксильной группой. В биологических системах n обычно принимает четные значения от 12 до 20.

Ненасыщенные жирные кислоты образуются при замене насыщенной ($-\text{C}-\text{C}-$) связи на двойную связь ($-\text{C}=\text{C}-$). Например, олеиновая кислота является ненасыщенным аналогом стеариновой кислоты ($n=16$):

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ – стеариновая кислота,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ – олеиновая кислота.

Углеводородная цепь придает этим соединениям гидрофобные свойства, но карбоксильная группа в высшей степени гидрофильна, поэтому, когда жирная кислота находится на границе раздела фаз воздух – вода, небольшое ее количество образует ориентированный мономолекулярный слой (монослой), в котором полярные карбоксильные группы связаны водой, а углеводородные цепи направлены в сторону воздушной фазы.

Это явление лежит в основе механизма действия моющих средств, представляющих собой в основном соли жирных кислот. Образование мыльного монослоя значительно снижает поверхностное натяжение на границе воздух – вода, что резко повышает способность раствора смачивать и очищать загрязненные места.

Такого рода гидрофобно–гидрофильные молекулы липидов обладают очень невысокой растворимостью; повышение концентраций раствора выше того предела, который необходим для создания монослоя, приводит к агрегированию избытка растворенного вещества в виде сравнительно

больших упорядоченных структур, называемых *мицеллами*. Движущей силой этого процесса является уменьшение общей свободной энергии системы в процессе формирования мицелл из раствора. Обычно структура мицелл диктуется увеличением числа энергетически выгодных контактов между группировками одинаковой степени гидрофобности (гидрофильности) и соответствующим уменьшением числа взаимодействия между гидрофильными и гидрофобными группировками.

Известно, что аналогичные взаимодействия между гидрофобными и гидрофильными участками одного биополимера является причиной существования полимерной цепи в одной предпочтительной конформации.

Жиры, выполняющие важную функцию внутриклеточного топлива, представляют собой сложные эфиры, образующиеся при конденсации жирных кислот с глицерином.

В щелочной среде при нагревании жиры и другие липиды гидролизуются до глицерина и солей жирных кислот (мыла) – именно таким путем мыла были впервые получены из животных жиров. Подобная реакция, обратная приведенной выше схеме синтеза жиров, в пищеварительном тракте животных осуществляется при температуре тела и катализируется особыми ферментами, способными расщеплять жиры. Микроорганизмы также продуцируют подобные ферменты, называемые *липазами*, роль которых заключается в гидролизе некоторых жиров на более мелкие фрагменты, способные затем проникать в клетку через клеточные мембраны.

Описанные выше липиды носят название омыляемых липидов, так как они превращаются в щелочном растворе, как это было только что описано, в мыла. Омыляемые липиды в свою очередь делятся на простые и сложные.

К простым липидам относятся воска, жиры и масла, т.е. те липиды, в результате гидролиза которых образуются два вида химических соединений: спирты и жирные кислоты. К сложным липидам прежде всего относятся фосфолипиды, сфинголипиды и гликолипиды, при гидролизе которых образуются несколько классов химических соединений.

Другой класс липидов не гидролизуются ни щелочью, ни кислотой и поэтому носит название класса неомыляемых липидов. К этому классу относятся многие жирорастворимые витамины, например витамин А, стероиды и другие схожие по строению липиды.

Воска – сложные эфиры высших жирных кислот и высших одноатомных спиртов. Они образуют защитную смазку на коже человека и животных и предохраняют растения от высыхания. Примером может служить цетиловый эфир пальмитиновой кислоты – главный компонент спермацета, воскоподобного вещества, заключенного в особом мешке в голове кашалота и широко применяющегося в качестве основы для наиболее дорогих кремов и мазей. Другой эфир пальмитиновой кислоты – мирицилпальмитат – содержится в пчелином воске.

Жиры и масла (нейтральные жиры, глицеролипиды, триацилглицерины) – глицериновые эфиры высших жирных кислот. В организме человека и животных нейтральные жиры играют роль структурного компонента клеток или роль «жирового депо». Их энергетическая ценность примерно в 2 раза больше, чем у белков и углеводов. Известно, что избыточное содержание триацилглицеринов в крови наряду с содержанием холестерина – факторы, указывающие на определенную предрасположенность человека к атеросклерозу.

В природе, за редкими исключениями, встречаются только полные эфиры глицерина, т.е. триацилглицерины. Твердые триацилглицерины называют жирами, жидкие – маслами. Простые триацилглицерины содержат остатки одинаковых кислот, смешанные – различных. В триацилглицеринах животного происхождения преобладают остатки насыщенных жирных кислот. Эти соединения, как правило, твердые вещества. Напротив, жидкие растительные масла содержат в основном остатки ненасыщенных жирных кислот.

Большинство жирных кислот, входящих в пищевые жиры, имеют *цис*-конфигурацию, причем линолевая, линоленовая и арахидоновая кислоты считаются незаменимыми жирными кислотами, так как они не синтезируются в организме человека и многих животных и должны поступать извне, обычно с приемом пищи. Природные жиры и масла представляют собой смеси смешанных триацилглицеридов. Их количественной характеристикой служит процентное содержание отдельных кислот, а также йодное число – мера ненасыщенности жиров. Йодное число соответствует количеству граммов йода, которое может присоединиться к 100 г вещества. Состав природных жиров и масел и их йодные числа варьируют в достаточно широких пределах. Например, в сливочном масле и молоке содержится значительное количество жирных кислот с короткой цепью, имеющие высокую степень усвояемости организмом человека. В льняном масле преобладает линолевая (62%), а в оливковом масле – олеиновая (84%) кислоты.

Триацилглицерины, выделенные из разных органов одного и того же организма, могут значительно отличаться по своему жирно-кислотному составу. В частности, в подкожной жировой клетчатке больше насыщенных, а в жирах печени – ненасыщенных жирных кислот. Жирно-кислотный состав различных жиров и масел обычно определяют с помощью газовых или газожидкостных анализаторов после переэтерификации жиров и получения летучих метиловых эфиров жирных кислот.

Фосфолипиды – это липиды, отщепляющие фосфорную кислоту при гидролизе. К ним относятся глицерофосфолипиды и некоторые сфинголипиды. Фосфолипиды характеризуются достаточно высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот.

Глицерофосфолипиды – производные глицеро-3-фосфата, главный липидный компонент клеточных мембран. Они сопутствуют жирам в пище

и служат источником фосфорной кислоты, необходимой для жизни человека. Глицеро-3-фосфат содержит ассиметрический атом углерода и поэтому может существовать в виде двух стереоизомеров. Природные глицерофосфолипиды имеют одинаковую конфигурацию и являются производными L-глицеро-3-фосфата, образующегося в процессе метаболизма из фосфата дигидроксиацетона при участии биокатализатора – фермента *глицерофосфатдегидрогеназы*.

Среди глицерофосфатидов наиболее распространены *фосфатиды* – сложные производные L-фосфатидовых кислот. L-фосфатидовые кислоты представляют собой этерифицированный жирными кислотами по спиртовым гидроксильным группам L-глицеро-3-фосфат.

Как правило, в природных фосфатидах в положении 1 глицериновой цепи находится остаток насыщенной, в положении 2 – ненасыщенной кислот, а один из гидроксильных фосфорной кислоты этерифицирован многоатомным спиртом или аминспиртом. В условиях организма (рН = 7,4) оставшийся свободным гидроксил фосфорной кислоты и другие ионогенные группировки в фосфатидах ионизированы.

Менее распространены по сравнению со сложноэфирными глицерофосфолипидами липиды с простой эфирной связью, в частности *плазмалогены*. Они содержат остаток винилового спирта, связанного простой эфирной связью с С-1 атомом L-глицеро-3-фосфата, как, например, плазмалогены с фрагментом этаноламина. Плазмалогены составляют до 10% от общего количества липидов центральной нервной системы.

Сфинголипиды – структурные аналоги глицерофосфолипидов, где вместо глицерина используется *сфингозин* – ненасыщенный длинноцепочечный двухатомный аминспирт. Двойная связь в последнем имеет *транс*-конфигурацию, а ассиметрические атомы С-2 и С-3 – D-конфигурацию. Примером сфинголипидов служат *церамиды* – N-ацильные производные сфингозина, аминогруппа в которых ацилирована жирной кислотой.

Важную группу сфинголипидов составляют *сфингомиелины*, впервые обнаруженные в нервной ткани. В сфингомиелинах гидроксил у С-1 церамида ацилирован фосфохолиновой группировкой, поэтому их также можно отнести и к фосфолипидам.

Гликолипиды включают углеводные остатки, чаще D-галактозу, и не содержат фосфорной кислоты и связанных с ней азотистых оснований. Типичные представители гликолипидов – *цереброзиды* и *ганглиозиды* – сфингосодержащие липиды (их можно поэтому считать и сфинголипидами). В цереброзидах, в заметных количествах входящих в состав оболочек нервных клеток, остаток церамида связан с D-галактозой или D-глюкозой β-гликозидной связью.

Ганглиозиды – богатые углеводами сложные липиды, впервые выделенные из серого вещества мозга. В структурном отношении ганглиозиды

сходны с цереброзидами, отличаясь тем, что вместо моносахарида они содержат сложный олигосахарид.

Характерная особенность сложных липидов, как уже отмечалось ранее, их *бифильность*, обусловленная наличием неполярных гидрофобных и высокополярных ионизированных гидрофильных группировок. В фосфатидилхолинах, например, углеводородные радикалы жирных кислот образуют два неполярных «хвоста», а карбоксильная, фосфатная и холиновая группы – полярную часть.

Гликолипиды включают углеводные остатки, чаще D-галактозу, и не содержат фосфорную кислоту и связанных с ней азотистых оснований. Типичные представители гликолипидов – цереброзиды и ганглиозиды являются сфингосодержащими липидами (их можно поэтому считать и сфинголипидами). В цереброзидах, в заметных количествах входящих в состав оболочек нервных клеток, остаток церамида связан с D-галактозой или D-глюкозой β -гликозидной связью.

Сложные липиды, впервые выделены из серого вещества мозга. В структурном отношении ганглиозиды сходны с цереброзидами.

На границе раздела фаз такие соединения действуют как превосходные эмульгаторы. В составе биомембран, ограничивающих живые клетки и их внутренние органеллы, липидные компоненты обеспечивают высокое электрическое сопротивление мембраны, ее непроницаемость для ионов и полярных молекул и проницаемость для неполярных веществ. В частности, большинство анестезирующих препаратов отличается хорошей растворимостью в липидах, что позволяет им проникать через мембрану нервных клеток.

В состав клеточных мембран входят в основном белки и липиды, среди которых преобладают фосфолипиды, составляющие 40...90% от общего количества липидов в мембране. Строение биомембран интенсивно изучается в настоящее время. В одной из известных моделей клеточная мембрана рассматривается как липидный бислой. В таком бислое углеводородные хвосты липидов за счет гидрофобных взаимодействий удерживаются друг возле друга в вытянутом состоянии во внутренней полости, образуя двойной углеводородный слой. Полярные группы липидов располагаются на внешней поверхности бислоя. Дополнением к рассмотренной модели является жидкостно-мозаичная модель биомембраны, предполагающая, что мембранные белки встроены в жидкую липидную бислойную основу таким образом, что их гидрофобные участки погружены во внутреннюю полость мембраны, а изолированные остатки аминокислот находятся на ее поверхности.

К *неомыляемым липидам* относятся органические соединения, не гидролизующиеся в кислых или щелочных растворах, такие как жирорастворимые *витамины, стероиды и терпены*. Учитывая тот факт, что терпены подробно рассматриваются в курсе органической химии, мы кратко

остановимся на отдельных характеристиках жирорастворимых витаминов и стероидов.

Как известно, *витаминами* называют органические вещества, небольшие количества которых необходимы для нормальной жизнедеятельности клеток. Незаменимыми называют те органические соединения, которые сам организм не может синтезировать. При их отсутствии в питании клетка погибает. Понятно, что водорастворимые витамины, например витамин С (аскорбиновая кислота), не являются липидами. В то же время витамины А, Е, К и D не растворяются в воде, но растворимы в органических растворителях, поэтому их обычно формально относят к липидам.

Интерес к микроорганизмам и пищевым продуктам как источникам витаминов обусловлен тем обстоятельством, что к числу незаменимых (или считающихся незаменимыми) для детей и взрослых относятся водорастворимые витамины: тиамин, рибофлавин, никотиновая кислота, пантотеновая кислота, биотин, фолиевая кислота, холин, а также липидные витамины А, D, Е, и К.

Многие из этих соединений могут синтезироваться различными микроорганизмами. Дрожжи, например, продуцируют эргостерол – предшественник витамина D₂ (кальциферола), превращающийся в него под действием солнечного света. Жирорастворимый витамин К синтезируется микроорганизмами в пищеварительном тракте животных и человека. Этот пример является прекрасной иллюстрацией взаимной помощи, оказываемой одним видом организмов другому (так называемого комменсализма). Известно, что некоторые водорастворимые витамины необходимы для перевода ряда ферментов в активную форму.

Витамины группы А считаются факторами роста. Их недостаток в организме приводит к похуданию, высыханию роговицы глаза (куриной слепоте), понижает сопротивляемость организма к различным инфекциям.

В отличие от витаминов группы А, непосредственно относящихся к терпенам, в структуре витаминов групп Е и К присутствуют еще и ароматические фрагменты.

Витамины группы Е, так называемые токоферолы, содержатся в растительных маслах. Их функции пока не вполне ясны. По-видимому, они служат антиоксидантами по отношению к ненасыщенным липидам, ингибируя процесс пероксидазного окисления последних.

Среди витаминов этой группы наиболее важным представителем является витамин Е или α-токоферол. Он представляет собой производное двухатомного фенола гидрохинона с изопреновой боковой цепью, связанной одновременно с ароматическим кислородом одной из гидроксильных групп и соседним атомом углерода бензольного кольца. Остальные атомы водорода бензольного кольца замещены на метильные группы. Антиокис-

лительная функция токоферолов определяется их способностью связывать появляющиеся в клетках активные свободные радикалы (участники пероксидазного окисления липидов) в относительно устойчивые и поэтому не способные к продолжению цепи феноксидные радикалы.

Витамины группы К необходимы для обеспечения нормальной свертываемости крови (антигеморрагический фактор). Они являются производными 1,4-нафтохинона и содержат изопреноидную боковую цепь.

Существуют два семейства витаминов этой группы: филлохиноны – витамины К₁, встречающиеся в растениях, и менахиноны – витамины К₂, имеющиеся у животных и бактерий.

Филлохиноны отличаются от нонов лишь наличием одной двойной связи в изопреновом фрагменте, ближайшем к кольцу. В лечебной практике применяется синтетический водорастворимый аналог витаминов группы К – 2,3-дигидро-2-метил-1,4-нафтохион-2-сульфонат натрия, викасол, повышающий способность крови к свертыванию.

Для проявления биологической активности витаминов данной группы важно наличие метильного заместителя во 2-ом положении хинонового кольца. Об этом свидетельствует высокая К-витаминная активность 2-метил-1,4-нафтохинона – менадиона. Возможно, в организме менадион претерпевает превращение в соединения с изопреноидной боковой цепью.

Близки по структуре витаминам групп Е и К – убихиноны (в переводе означает «вездесущие хиноны»). Они присутствуют в липидной фракции всех клеточных мембран и принимают участие в окислительно-восстановительных процессах. Сопровождающихся переносом электронов.

В организме убихиноны могут легко и обратимо восстанавливаться в гидрохиноны, что и определяет их участие в процессе переноса электронов.

Простагландины. Простагландины относятся к одному из наиболее интересных классов низкомолекулярных биорегуляторов. Они обладают чрезвычайно высокой биологической активностью и широким спектром действия. Единственным местом их образования первоначально считали предстательную железу (простату) – отсюда они и получили свое название. В настоящее время простагландины в малом количестве найдены в большинстве тканей млекопитающих.

С химической точки зрения, простагландины – функционально замещенные жирные кислоты С₂₀, которые можно рассматривать как производные несуществующей в природе, но полученной синтетическим путем, простановой кислоты. Скелет простановой кислоты в простагландах включает одну, две или три двойные связи, одну или две гидроксильные группы, а также может содержать карбонильную группу.

Стабильные простагландины относятся к типам Е и F. Предшественником большинства природных простагландин является арахидоновая кислота. Все простагландины относятся к сильнодействующим биоло-

гически активным веществам. Они расширяют кровеносные сосуды, ингибируют свертывание крови и выделение желудочного сока, стимулируют работу кишечника, легких и бронхов, активируют синтез гликогена в печени. Отмечается их явное влияние на процессы нервного возбуждения, половой цикл у особей женского пола. Так как простагландины вызывают сокращение матки, они могут быть использованы для стимулирования родовой деятельности или предотвращения беременности.

Стероиды. Стероиды широко распространены в природе и выполняют в организме разнообразные функции. К настоящему времени известно около 20 000 стероидов, более 100 из них применяется в медицине. Стероиды имеют циклическое строение.

Характерная особенность большинства природных стероидов – наличие кислородсодержащего заместителя у С-3, «ангулярных» метильных групп С-18 и С-19, а также алифатического заместителя R у С-17. По величине углеродной цепи этого заместителя стероиды делятся на соответствующие группы.

Стерины. Как правило, клетки очень богаты стеринами. В основе структуры стеринов лежит скелет углеводорода холстана, алифатический радикал R у С-17 которого включает 8 атомов углерода.

В качестве обязательного заместителя стерина содержат гидроксильную группу при С-3, т.е. являются вторичными спиртами, поэтому в их названии часто присутствует окончание – ол.

Примерами служат встречающиеся в животных клетках холестерол, относящийся к 5 α -стероидам, холестерин, а также образующийся из холестерина в кишечнике и присутствующий поэтому в фекалиях копростанол (5 β -стероид). Гидроксильная группа во всех трех стероидах имеет β -конфигурацию.

Стерины – предшественники желчных кислот и стероидных гормонов в организме. *Холестерин* (холестерол, холистен-5-ол-3 β) – наиболее распространенный представитель стеринов. Он присутствует практически во всех животных липидах, крови и желчи. Особенностью его структуры является наличие двойной связи в кольце В между положениями С-5 и С-6. Восстановление этой двойной связи приводит к двум стереоизомерам – холестеролу и капростанолу.

Из общего количества холестерина, содержащегося в организме (около 250 г при массе тела 60 – 70 кг), только около 20 % его поступает с пищей. Основное количество холестерина синтезируется в организме из уксусной кислоты. Нарушение обмена холестерина приводит к его отложению на стенках артерий и, как следствие, уменьшению эластичности сосудов (атеросклерозу). Кроме того, он накапливается в виде желчных камней.

При облучении УФ-светом некоторых стероидов, например встречающихся в бактериях и дрожжах эргостерина (эргостерола), как уже отмечалось ранее, происходит размыкание кольца В и образование продуктов, относящихся к витаминам группы D (антирахитические). Они содержатся помимо микроорганизмов также в яичном желтке, молоке, сливочном масле и рыбьем жире.

Желчные кислоты. В печени стероиды, в частности холестерин, превращаются в желчные кислоты. Алифатическая боковая цепь у С-17 в желчных кислотах, производных углеводорода холана, состоит из 5 атомов углерода и включает концевую карбоксильную группу. Из желчи человека выделены четыре кислоты, которые получили название холевых кислот. Наиболее распространенная среди них – сама холевая кислота. Все гидроксильные группы в ней имеют α -расположение, а кольца А и В – *цис*-сочленение.

Другие холевые кислоты отличаются отсутствием одной или двух гидроксильных групп у С-7 или С-12. Желчные кислоты находятся в организме обычно в виде амидов по карбоксильной группе (посредством пептидной связи к ним присоединены остатки аминокислот – глицина или таурина). Натриевые и калиевые соли этих соединений обладают поверхностно-активными свойствами. Эмульгируя жиры пищи, они улучшают их усвоение, а также активируют фермент липазу, катализирующую гидролиз жиров.

Стероидные гормоны. Гормонами обычно называют биологически активные вещества, образующиеся в результате деятельности желез внутренней секреции и принимающие участие в регуляции обмена веществ и физиологических функций в организме.

Согласно химической классификации все известные гормоны можно разделить на три основных группы:

Аминокислоты и продукты их трансформации. В эту группу включают тироксин и родственные гормоны щитовидной железы, а также катехоламины – адреналин и норадреналин.

Пептиды и белковые гормоны. Они составляют наиболее представительную группу гормонов, в которую входят некоторые олигопептиды (вазопрессин), простые белки (гормон роста – соматотропин, инсулин) и сложные белки – гликопротеины, в частности пролактин стимулирующий развитие молочных желез.

Производные стероидов. К ним относятся гормоны коркового вещества надпочечников, или кортикостероиды, мужские и женские половые гормоны.

Кортикостероиды (всего их около 40) образуются в корковом веществе надпочечников и регулируют углеводный и солевой обмен. Их боковая цепь у С-17 включает два атома углерода в виде гидроксикетонной

группировки. Примерами могут служить кортикостерон и преднизолон, важной структурной характеристикой которых является система α , β -ненасыщенного кетона в кольце А.

Кортикостерон действует как антагонист инсулина, повышая содержание глюкозы в крови. Преднизолон – синтетический стероид, по действию превосходящий свои природные аналоги. Оба этих соединения используются для лечения ревматизма, бронхиальной астмы, воспалительных процессов кожи.

Половые гормоны вырабатываются половыми органами и регулируют половые функции. К их числу относятся женские (гестагены и эстрогены) и мужские половые гормоны.

Гестагены, или гормоны беременности, образуются в желтом теле яичников. Они, как и кортикостероиды, являются производными прегнана. Наибольшей активностью среди них обладает прогестерон, боковая цепь которого представляет собой ацетильную группу.

Эстрогены контролируют менструальный цикл у женщин. Наиболее важны эстрон и экстрадиол, производные углеводорода экстрана. Отличительный признак их структуры – наличие ароматического кольца А, а также отсутствие боковой цепи у С-17 и метильной группы у С-10. Эстрон – первый половой гормон, выделенный в чистом виде.

Широкий поиск синтетических эстрагенов привел к получению соединений, обладающих мощной эстрогенной активностью. К таким препаратам относятся диэтилстильбэстрол и продукт его гидрирования синэстрол. Эти гормоны одно время широко использовались в сельском хозяйстве для увеличения привеса сельскохозяйственных животных, однако в последнее время установлено, что они оказывают неблагоприятное действие на здоровье человека при их попадании в организм вместе с едой. Тем не менее, в лечебных дозах диэтилстильбэстрол применяется в аптечной практике.

Андрогены стимулируют развитие вторичных мужских половых признаков и выработку спермы. Главные мужские половые гормоны – андростерон и более активный тестостерон. В основе структуры лежит скелет углеводорода андростана. Боковая цепь при С-17 у этих кортикостероидов, как и у эстрогенов, отсутствует, но сохраняются обе «ангулярные» метильные группы.

Сердечные гликозиды. Сердечные гликозиды – соединения стероидного ряда, у которых стероидная часть молекулы играет роль агликона (в этом случае его называют генином) некоторых моно- или олигосахаридов. В небольших количествах они возбуждают сердечную деятельность и используются в кардиологии. В больших дозах они, напротив, являются сердечными ядами. Выделяют эти соединения из различных видов наперстянки (дигиталиса), ландыша, горицвета и других растений.

К генинам сердечных гликозидов растительного происхождения относятся дигитоксигенин и строфантин.

Особенность их структуры – наличие ненасыщенного γ -лактонного кольца у С-17 и *цис*-сочленения колец С и D. Остатки углеводов (ими могут быть 2,6-дидезоксисахара) присоединяются за счет гидроксильной группы у С-3 стероида. Связь между молекулой углерода и генином является β -гликозидной. Примером сердечного гликозида служит ланатозид А, выделенный из наперстянки.

Сахара и полисахариды (углеводы). Углеводами называют органические соединения общей формулы $(\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_n)$, где n больше или равно 3. Эти соединения, содержащиеся во всех животных, растительных и микробных клетках, выполняют функции как конструктивных элементов, так и резервных питательных веществ клетки. Формула $(\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_n)$ достаточно точно отражает их состав и может использоваться в расчетах стехиометрии происходящих в клетке реакций и высвобождающейся при этом энергии.

В биосфере вещества углеводной природы (включая крахмал и целлюлозу) по массе превосходят все другие соединения, вместе взятые. В процессе фотосинтеза диоксид углерода под действием солнечного света превращается в простые сахара, содержащие от 3 до 9 атомов углерода. Образующиеся моносахариды затем полимеризуются, превращаясь в вещества, удобные для построения конструктивных элементов клетки (целлюлоза) или для хранения резерва сахаров (крахмал). Описанные процессы обеспечивают усвоение солнечной энергии и ее накопление в виде определенных химических соединений для последующего использования. Подсчитано, что таким путем ежегодно трансформируется около 10^{18} ккал энергии, что составляет около 0,1 % от всей падающей на землю солнечной энергии. Само собой разумеется, что большая часть этих ежегодно поступающих 10^{18} ккал в конце концов вновь рассеиваются в результате последующего окисления (в основном путем клеточного дыхания) до диоксида углерода.

D-глюкоза и другие моносахариды. Моносахариды или простые сахара, представляют собой простейшие углеводы. Моносахариды содержат от трех до девяти атомов углерода и выполняют роль мономерных звеньев при построении не несущих генетической информации биополимеров с молекулярной массой до нескольких миллионов.

Глюкоза, как и другие простые сахара, представляет собой производное полигидроксиуглерода и в природных источниках всегда встречается в виде D(+)-глюкозы, т.е. в виде оптического изомера, вращающего плоскость поляризации света вправо.

Хотя D-глюкоза по распространенности намного превосходит все другие моносахариды, в живых организмах встречаются и иные простые сахара, например D-маноза, D-фруктоза, D-галактоза и др. Все они имеют альдегидную или кетонную группу.

В растворах D-глюкоза большей частью существует в виде циклического соединения, так называемой пиранозы, образующейся в результате взаимодействия альдегидной группы С-1 с гидроксилом при С-5. Символы α и β обозначают пространственное положение гидроксильной группы при С-1.

Пятичленные сахара *D-рибоза* и *дезоксирибоза* являются основными компонентами мономерных звеньев нуклеиновых кислот (ДНК и РНК) и других биологически важных соединений.

В результате конденсации двух молекул моносахаридов образуются дисахариды. Помимо мальтозы, образующейся из двух молекул D-глюкозы, относительно широко распространены следующие дисахариды: *сахароза* (α -D-глюкоза- β -D-фруктоза) и *лактоза* (β -D-галактоза- β -D-глюкоза).

Важнейший пищевой продукт, обыкновенный сахар, представляет собой сахарозу, которая обнаружена во всех фотосинтезирующих растениях. Сахароза легче других дисахаридов подвергается гидролизу; образующаяся при этом смесь моносахаридов глюкозы и фруктозы называется инвертным сахаром. Относительно редкий, но важный дисахарид лактоза находится только в молоке. Поскольку некоторые люди не переносят лактозу и поэтому не могут употреблять в пищу молоко, в настоящее время разрабатываются ферментативные процессы гидролиза молочного сахара.

При дальнейшей полимеризации глюкозы могут образоваться новые 1,4-гликозидные связи с образованием *амилозы*. Последняя представляет собой неразветвленный полимер, построенный из остатков глюкозы с молекулярной массой от нескольких тысяч до полумиллиона дальтон.

Резервный источник питания *крахмал* обычно содержит около 20 % амилозы, хотя эта величина может меняться в довольно широких пределах. Гранулы крахмала достаточно велики, и с помощью микроскопа их легко увидеть во многих растительных клетках.

Амилозная фракция крахмала, как известно, состоит из нерастворимых в воде линейных полимеров. Основная же часть крахмала представляет собой амилопектин, также полимер D-глюкозы, отличающейся от амилозы разветвленной структурой. В среднем на 25 остатков глюкозы приходится один центр разветвления. Разветвление цепи осуществляется за счет образования гликозидной связи между гидроксилом при С-1 одной цепи и гидроксилом при С-6 другой цепи.

Как правило, молекулы амилопектина больше молекул амилозы. Их молекулярная масса составляет от 1 до 2 миллионов дальтон. Амилопектин растворим в воде и, адсорбируя воду, может образовывать гели. Частичный кислотный или ферментативный гидролиз крахмала приводит к образованию различных разветвленных фрагментов амилопектина, называемых декстринами. Декстрины применяются в качестве загустителей и при изготовлении паст. При частичном гидролизе крахмала образуется также глю-

коза, мальтоза и другие относительно небольшие сахара. Таким путем из кукурузного крахмала получают кукурузную патоку.

Целлюлоза является главным структурным элементом всех растительных клеток, от водорослей до деревьев, и самым распространенным органическим соединением на земле. Типичными примерами материалов, состоящих в основном из целлюлозы, могут служить хлопок и древесина. Считается, что в биосфере ежегодно образуется 10^{11} т целлюлозы. Каждая молекула целлюлозы, как известно, представляет собой длинную неразветвленную цепь, построенную из остатков D-глюкозы и имеющую молекулярную массу от 50 000 до 1 миллиона и более дальтон.

Хотя в целлюлозе остатки глюкозы связаны 1,4-гликозидными связями, эти связи отличаются от тех, которые участвуют в построении амилозы. Это, на первый взгляд, небольшое различие имеет важные последствия. Гликозидные связи типа α -1,4, характерные для крахмала, легко расщепляются ферментами множества микроорганизмов, растений и животных. Напротив, лишь очень немногие живые существа способны гидролизовать β -1,4- связи целлюлозы. Одним из обычных продуктов ферментативного гидролиза целлюлозы является дисахарид целлобиоза, молекула которого построена из двух остатков глюкозы, соединенных β -1,4-гликозидной связью.

Устойчивость целлюлозы к расщеплению как в природных, так и в лабораторных условиях обусловлена не столько особенностями β -1,4-гликозидной связи, сколько кристаллической структурой целлюлозы и особой «упаковкой» ее молекул в биологических структурах. Для целлюлозы характерны внутрицепочечные водородные связи между гидроксильной группой при C-3 и атомом кислорода пиранозного кольца, а изредка также и водородные связи между отдельными цепями, как это видно из ниже приведенной схемы. Эти связи обуславливают формирование из отдельных цепей целлюлозы больших надмолекулярных структур, называемых кристаллитами и легко различимых на электронных микрофотографиях.

Как известно, большая часть целлюлозы концентрируется в высокоупорядоченных кристаллических областях, в которых цепи или фибриллы целлюлозы упакованы настолько плотно, что в них с большим трудом проникают даже молекулы воды. По этой причине целлюлоза не растворима в воде. Менее упорядоченные участки этого биополимера, называемые аморфными, обычно составляют около 15 % микроструктуры целлюлозы. Аморфные участки сравнительно легко гидролизуются, например, кислотами. Кристаллические области поддаются деструкции гораздо труднее.

Цепи молекул целлюлозы сгруппированы в микрофибриллы, между которыми может находиться другой важный полисахарид – *гемицеллюлоза*.

В древесине и других материалах целлюлозной природы молекулы гемицеллюлозы окружают кластеры микрофибрил. Эти сложные элементы структуры в свою очередь окружены оболочкой из *лигнина*, упрочненной многочисленными поперечными связями.

Материалы описанной химической структуры обычно называют *лигноцеллюлозой*. Растительная биомасса, продукция целлюлозно-бумажной промышленности и ее отходы содержат значительные количества лигноцеллюлозы, в которых относительное содержание целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина может меняться в широких пределах. Эти данные свидетельствуют также о том, что растительная биомасса является самовозобновляемым источником не только материалов на основе целлюлозы, но и больших количествах другого потенциально ценного сырья.

Древесина твердых пород: целлюлоза – 40...55 %, гемицеллюлоза – 24...40 %, лигнин – 18...25 %; трава: целлюлоза – 25...40 %, гемицеллюлоза – 25...50 %, лигнин – 10...30 %; листва: целлюлоза – 15...20 %, гемицеллюлоза – 80...85 %, лигнин – около 0 %; газетная бумага: целлюлоза – 40...55 %, гемицеллюлоза – 25...40 %, лигнин – 18...30 %; отходы бумажного производства: целлюлоза – 60...70 %, гемицеллюлоза – 10...20 %, лигнин – 5 ...10 %.

Состав гемицеллюлоз изменяется в довольно широких пределах в зависимости от природы растения. В общем случае гемицеллюлозы представляют собой короткие разветвленные полимеры, построенные из остатков пентоз (ксилозы и арабинозы) и некоторых гексоз (глюкозы, галактозы и маннозы). Эти мономерные звенья, как правило содержащие большое количество ацетильных групп, связаны 1,3-, 1,6- и 1,4-гликозидными связями.

Гемицеллюлоза довольно легко поддается гидролизу с образованием растворимых соединений, например при обработке разбавленной (0,05... 3 %) серной кислотой или даже горячей водой. Значительно более устойчива к гидролизу лигниновая оболочка полисахаридных компонентов биомассы.

Лигнин, как известно, представляет собой полифенол переменного состава. Такая неупорядоченная комбинация различных деталей структуры в высшей степени устойчива к действию химических и ферментативных агентов.

Гликоген. В животных организмах гликоген является структурным и функциональным аналогом растительного крахмала. По строению он подобен амилопектину, но имеет еще большее разветвление цепей. Условно можно считать, что разветвленность молекулы гликогена вдвое больше, чем амилопектина.

Сильное разветвление способствует выполнению гликогеном энергетической функции, так как только при наличии большого числа концевых

остатков можно обеспечить быстрое отщепление нужного количества молекул глюкозы.

Молекулярная масса гликогена необычайно велика. Так, измерения молекулярной массы у этого полисахарида, выделенного со всеми предосторожностями во избежание расщепления макромолекулы, показали, что она равна 100 млн. дальтон. Такой размер макромолекул содействует выполнению функции резервного углерода. В силу своих больших размеров молекула гликогена не проходит через мембрану и остается внутри клетки. Пока не возникнет потребности в энергии.

Гидролиз гликогена в кислой среде протекает очень легко с количественным выходом глюкозы. Это используется при анализе тканей на содержание гликогена: горячей щелочью из тканей извлекают гликоген, осаждают его спиртом, гидролизуют в кислой среде и определяют количество образовавшейся глюкозы.

Декстраны – это полисахариды бактериального происхождения. В промышленности их получают микробиологическим путем при действии микроорганизмов *Leuconostos mesenteroides* на раствор сахарозы.

Декстраны построены из α -D-глюкопиранозных остатков. Макромолекулы их сильно разветвлены. Основным типом связи являются $\alpha(1 - 6)$ -, а в местах разветвления, также, как и у амилопектина, $\alpha(1 - 4)$ -, $\alpha(1 - 3)$ - и реже $\alpha(1 - 2)$ -гликозидные связи.

Декстраны широко используются в медицине как заменители плазмы крови, а также в качестве основы для получения *сефадексов* – ионообменников и молекулярных сит, широко использующихся в биохимии и биотехнологии. Высокая молекулярная масса природных декстранов делает их непригодными для приготовления инъекционных растворов вследствие плохой растворимости. В связи с этим молекулярную массу снижают до 50–100 тысяч с помощью кислотного гидролиза или ультразвука и получают так называемый кровезаменитель «полиглюкин» или дезинтоксикационный инъекционный раствор низкомолекулярного декстрана – препарат «реополиглюкин». Благодаря антигенным свойствам декстрана, он широко применяется в качестве носителя ферментов, предназначенных для инъекционной терапии.

Пектиновые полисахариды обычно содержатся в плодах и овощах. Для них характерно желеобразование в присутствии органических кислот, что используется в пищевой промышленности (получение желе, мармеладов и др.) В основе пектиновых веществ лежит *пектовая* кислота, являющаяся полигалактуроновой кислотой. Остатки D-галактуроновой кислоты связаны $\alpha(1 - 4)$ -гликозидными связями.

Некоторые пектиновые вещества оказывают противоязвенное действие и являются основой ряда медицинских препаратов (например «плантаглюцида» из подорожника).

Альгиновые кислоты и родственные полисахариды. Альгиновые кислоты содержатся в бурых водорослях. Неразветвленная цепь этих растительных полисахаридов построена из соединенных (1–4)-связями остатков D-маннуровой и L-галурановой кислот (эти компоненты являются эпимерами по С-5).

Альгиновые кислоты содержат большое количество свободных карбоксильных (-COOH) групп и используются как гелеобразователи в пищевой промышленности, а также как носители для многих ферментных препаратов и живых микробных или других клеток.

Следует отметить, что морские водоросли служат вообще источником многих полисахаридов, широко применяющихся в различных отраслях промышленности. Так, широко применяющийся в биохимических и микробиологических исследованиях *агар* представляет собой гетерополисахарид, содержащий большое количество сульфатных групп. Агар состоит из смеси агарозы и агаропектина. В полисахаридной цепи агарозы чередуются остатки D-галактозы и L-лактозы. Еще одним полисахаридом, выделяемым из водорослей является *каррагинан*, широко применяющийся в инженерной энзимологии в качестве носителя для ферментов и клеток.

Нуклеиновые кислоты, нуклеиновые основания, нуклеозиды, нуклеотиды. Нуклеиновые кислоты играют главную роль в передаче наследственных процессов (генетической информации) и управлении процессом биосинтеза белка. История их изучения начинается с выделения швейцарским химиком Ф. Мишером (1869) из ядер клеток вещества кислотного характера, названного им нуклеином и получившего позже название нуклеиновой кислоты.

Нуклеиновые кислоты представляют собой высокомолекулярные соединения, молекулярная масса которых колеблется в пределах от 25 тыс. до 1 млн. дальтон. Полимерные цепи нуклеиновых кислот построены из мономерных единиц – *нуклеотидов*, в связи с чем нуклеиновые кислоты получили название *полинуклеотидов*. Особенность нуклеотидов состоит в том, что обычно «неделимое» мономерное звено в данном случае представляет собой трехкомпонентное образование, включающее гетероциклическое основание, углеводный остаток и фосфатную группу.

Углеводными компонентами служат две пентозы: D-рибоза и 2-дезоксид-рибоза. Отсюда нуклеиновые кислоты делятся на рибонуклеиновые, содержащие рибозу (РНК), и дезоксирибонуклеиновые, содержащие дезоксирибозу (ДНК).

Нуклеиновые основания. Так в химии нуклеиновых кислот называют входящие в их состав гетероциклические соединения пиримидинового и пуринового рядов. В качестве заместителей в гетероциклическом ядре они содержат либо оксо (урацил, тимин), либо аминогруппу (аденин), либо одновременно обе эти группы (цитозин, гуанин). Для них принято сокращен-

ное трехбуквенное обозначение, составленное из первых букв их латинского названия: урацил Ura, Тимин Thy, цитозин Cyt, аденин Ade, гуанин Gua, но чаще всего их обозначают для простоты только по одной букве их латинского названия.

Нуклеиновые кислоты различаются также входящими в них гетероциклическими основаниями: урацил входит только в РНК, а тимин в ДНК.

Нуклеозиды. Рассмотренные выше гетероциклические основания образуют N-гликозиды с D-рибозой или 2-дезоксид-рибозой. Такие соединения называют нуклеозидами.

D-рибоза и 2-дезоксид-рибоза входят в состав природных нуклеозидов в фуранозной форме (атомы углерода в них нумеруют цифрой со штрихом). Гликозидная связь осуществляется между аномерным атомом углерода С-1 рибозы (или дезоксирибозы) и атомом азота N-1 пиримидинового и N-9 пуриновых оснований. Природные нуклеозиды всегда являются β-аномерами. В зависимости от природы углеводного остатка различают *рибонуклеозиды* и *дезоксирибонуклеозиды*. В состав некоторых РНК входят часто необычные нуклеозиды. Например, рибонуклеозид – *инозин*, который можно рассматривать как продукт дезаминирования аденозина, а также *псевдоуридин*, который является не N-, а C-гликозидом, с чем связана его высокая устойчивость к гидролизу.

Лекарственные средства нуклеиновой природы. При лечении некоторых опухолевых заболеваний в качестве лекарственного средства используют синтетические производные пиримидинового и пуринового рядов, по строению похожие на естественные метаболиты (в данном случае – на нуклеиновые основания), но не полностью им идентичные, т.е. являющиеся антиметаболитами. Например, 5-фторурацил выступает в роли антагониста урацила и тимина, 6-меркаптопурин – аденина. Конкурируя с метаболитами, они нарушают на разных этапах синтез нуклеиновых кислот в организме.

Нуклеозиды – антибиотики. В клетках в свободном состоянии содержатся некоторые нуклеозиды, не являющиеся компонентами нуклеиновых кислот. Эти нуклеозиды обладают антибиотической активностью и приобретают все большее значение при лечении злокачественных образований. Известны несколько десятков таких нуклеозидов, выделенных из микроорганизмов, а также растительных и животных тканей.

Нуклеозиды-антибиотики отличаются от обычных нуклеозидов некоторыми деталями строения либо углеводной части, либо гетероциклического основания. Это позволяет им играть, по-видимому, роль антиметаболитов. Нуклеозидные антибиотики пиримидинового ряда часто подобны цитидину, пуринового ряда – аденозину. Например, выделенный из грибки *Cordyceps militaries* антибиотик *кордеципин* отличается от аденозина только отсутствием в углеводном остатке 3'-ОН-группы. Сильными анти-

биотическими свойствами обладает *пурамицин*, выделенный из культуральной жидкости *Streptomyces alboniger*.

Выраженным действием на вирус СПИДа, снижающим его размножение, обладает *азидотимидин*. Некоторые микроорганизмы выделяют вещества нуклеозидной природы, в состав которых вместо рибозы входит ее эпимер по С-2 β -D-арабиноза. Весьма сильными антивирусными и антигрибковыми свойствами обладают *арабинозил-цитозин* и *арабинозиладенин*.

Нуклеотиды. Нуклеотидами называются фосфаты нуклеозидов. Фосфорная кислота обычно этерифицирует спиртовый гидроксил при С-5' или С-3' в остатке рибозы (рибонуклеотиды) или дезоксирибозы (дезоксирибонуклеотиды). Для связывания трех компонентов в молекуле нуклеотида используется сложноэфирная и N-гликозидная связи. Нуклеотиды можно рассматривать, с одной стороны, как эфиры нуклеозидов (фосфаты), с другой – как кислоты (в связи с наличием остатка фосфорной кислоты).

При гидролизе соединяющих фосфатные группы фосфодиэфирных связей высвобождается большое количество энергии. Например, при гидролизе двух фосфодиэфирных связей в аденозин -5'-трифосфате (АТФ) освобождается около 125 кДж, энергии вполне достаточной для образования пептидной связи в белках.

В настоящее время принято считать, что АТФ является основным аккумулятором и переносчиком химической энергии во всех клетках без исключения. Эта энергия, как правило, затем расходуется для биосинтеза полимеров, при транспорте веществ через мембраны и при движении клеток. Дифосфаты и трифосфаты других нуклеотидов также могут выполнять аналогичные функции в химии клетки, но основными переносчиками энергии служат все же аденозинфосфаты. Эта способность АТФ быть аккумулятором энергии послужила основанием для широкого его использования в медицинской практике в качестве средства, существенно повышающего иммунитет организма.

Аденозинмонофосфат также играет существенную роль в нормальном функционировании клеток, являясь не только структурным элементом нуклеиновых кислот, но и *коферментом* для многих реакций, протекающих с участием ферментов. Такими же коферментами для многих других ферментативных реакций являются флавинаденинуклеотид (FAD), никотинамид-адениндинуклеотид (NAD) и кофермент А.

Структура и функции нуклеиновых кислот. В настоящее время известно, что ДНК содержится в основном в ядрах клеток, РНК преимущественно находится в рибосомах, а также в плазме клеток. Как и полисахариды, полинуклеотиды образуются путем конденсации мономеров с отщеплением воды, причем, как в РНК, так и в ДНК, нуклеотиды соединены ме-

жду собой фосфатными связями, образующимися с участием гидроксильных групп при С-3' и С-5' рибозы или дезоксирибозы.

Известно, что клеточные молекулы ДНК невероятно велики: вся наследственная информация прокариот хранится в одной молекуле ДНК с молекулярной массой порядка $2 \cdot 10^9$. В эукариотах ядро может содержать несколько больших молекул ДНК. Отрицательные заряды ДНК нейтрализуются двузарядными катионами (в прокариотах) или основными аминокислотами (в эукариотах).

Следует подчеркнуть, что последовательность нуклеотидов имеет направление или полярность, обусловленную тем обстоятельством, что на одном конце цепи находится свободная гидроксильная группа при С-5', а на другом – гидроксил при С-3'.

В 1953 году американским биохимиком Джеймсом Уотсоном и английским биофизиком Фрэнсисом Криком было высказано, что молекула ДНК состоит из двух полинуклеотидных цепей, образующих двойную спираль. Имеющий форму правильной спирали каркас молекул построен из остатков сахаров и фосфатных групп. Внутри двойной спирали расположены пуриновые и пиримидиновые основания. Именно комбинация таких оснований в полинуклеотидной цепи содержит в себе всю генетическую информацию, в частности данные о структуре синтезируемых рибонуклеиновых кислот и белков.

Азотистое основание одной цепи двойной спирали взаимодействует с пространственно наиболее близко расположенным основанием другой спирали строго определенным образом, так что *аденин* специфично связывается только с *тимин*ом, а *гуанин* – с *цитозином*, что обусловлено геометрическим сходством этих пар оснований, а также наличием двух и трех водородных связей в парах оснований А–Т и С–G соответственно.

Две цепи ДНК имеют противоположную направленность (5'-3' и 3'-5'). В результате, располагая информацией о нуклеотидной последовательности одной цепи ДНК, например 5' CGAATCGTA 3', можно сделать вывод о строении соответствующего фрагмента двуспиральной молекулы ДНК. В нашем случае этот фрагмент будет иметь структуру: 5' CGAATCGTA 3' и 3' GCTTAGCAT 5'.

Точно такую же двуспиральную структуру можно получить, если была задана последовательность 5' TACGATTTCG 3'. Таким образом, в информационном смысле последовательность одной цепи ДНК определяет последовательность *комплементарной* другой цепи ДНК, т.е. каждая цепь служит матрицей для другой цепи.

Это характерное свойство ДНК является основой для синтеза дочерних ДНК из исходной родительской молекулы ДНК – процесса, называемого *репликацией* ДНК. Если две комплементарные цепи ДНК разделяются и на каждой из цепей в соответствии с правилами образования пар оснований строятся двойные спирали, то конечным продуктом такого процесса

будут две новые молекулы, каждая из которых полностью идентична исходной двухцепочечной ДНК и содержит одну новую и одну старую цепь. Редкие нарушения такой сборки ДНК из-за изменения факторов окружающей среды приводят к генетическим мутациям и фактически определяют эволюционную изменчивость живых организмов.

Таким образом, образование пар оснований составляет химическую основу считывания биологической информации, закодированной в нуклеотидной последовательности ДНК. Справедливость общих принципов такого механизма была убедительно доказана экспериментами по выращиванию клеток *E. coli* сначала в среде, содержащей ^{15}N , а затем в среде только с нормальным изотопом азота ^{14}N .

Содержащие различные изотопы ДНК могут быть разделены на ультрацентрифуге. *Ультрацентрифугирование* и применение изотопных меток, в том числе радиоактивных, являются важнейшими инструментами экспериментальных исследований в современной биохимии и биотехнологии.

Другая важная деталь структуры ДНК – водородные связи, с помощью которых формируются пары оснований. Водородные связи способствуют стабилизации двухцепочечной структуры ДНК, однако эта стабилизация не является ни постоянной, ни обратимой. Биологическая функция ДНК основана на раскручивании спирали и разделении двух своих цепей.

Разделение двух цепей ДНК при нагревании является основой важного метода идентификации различных ДНК. Поскольку пары оснований АТ связаны двумя водородными связями, а пары СG – тремя, то содержащее большее число пар АТ участки ДНК плавятся (так условно называется процесс разделения двух цепей) раньше, чем участки, обогащенные парами СG. Процесс плавления легко контролируется путем изменения поглощения раствора ДНК при 260 нм. Одноцепочечные ДНК поглощают сильнее и процесс плавления ДНК регистрируется по увеличению общей абсорбции.

Температурой плавления ДНК, $T_{\text{пл}}$, называют температуру, при которой изменение абсорбции составляет 50 % от разницы в абсорбции между полностью двухцепочечной и полностью расплавленной (одноцепочечной) ДНК. Как и следовало ожидать, величина $T_{\text{пл}}$ коррелирует с содержанием СG. Например, ДНК из *E. coli*, содержащей 50 % СG, имеет $T_{\text{пл}} = 69\text{ }^{\circ}\text{C}$, а ДНК из *Pseudomonas aeruginosa* с 68 % СG характеризуется $T_{\text{пл}} = 76\text{ }^{\circ}\text{C}$. Содержание СG в различных организмах меняется в широких пределах (от 23 до 75 %). Особенности нуклеотидного состава иногда используются для идентификации организмов.

Если раствор расплавленной ДНК охладить, то разделенные комплементарные цепи вновь образуют структуру типа двойной спирали (эту операцию называют *отжигом*). Аналогично два различных одноцепочечных сегмента ДНК с частично комплементарными последовательностями

могут подвергаться *гибридизации* с образованием сегмента двойной спирали. Гибридизация является важнейшим экспериментальным приемом в биохимии и технологии рекомбинантных ДНК. В завершении, следует отметить, что двухцепочечную ДНК можно также расплавить или денатурировать путем добавления щелочи или кислоты, что приводит к ионизации оснований. Можно упомянуть также, что с точки зрения гидродинамики двухцепочечная ДНК в растворе ведет себя подобно жесткому стержню, в то время как одноцепочечная ДНК по своему поведению напоминает неупорядоченный полимерный клубок.

Как уже было выше упомянуто, вся информация, необходимая для выполнения клеткой ее важнейших функций, в том числе роста и деления, в бактериях типа *E. coli* содержится в одной молекуле ДНК, которая имеет строение гигантского кольца. В нативном состоянии ДНК из *E. coli* существует в *сверхспирализованной форме*. В случае прокариотов ДНК клетки носит название *хромосомы*. Кольцевая хромосома *E. coli* построена из 4,7 миллиона пар оснований.

В заключенном в мембрану ядре эукариот ДНК обычно поделена между несколькими хромосомами; последние могут быть намного больше хромосом прокариот. В состав хромосом эукариот входят также небольшие основные белки, называемые *гистонами*, которые составляют около половины массы хромосомы. Этот комплекс нуклеиновых кислот и белков хромосом эукариот называется *хроматином*. В хлоропластах и митохондриях эукариотических клеток также имеются отдельные, более мелкие молекулы ДНК.

Весьма существен тот факт, что клетки могут содержать и другие молекулы ДНК. Относительно небольшие кольцевые ДНК, существующие во многих бактериях и эукариотах, называют *плазмидами*. Бактериальные плазмиды, например, представляют собой замкнутые двухцепочечные кольцевые молекулы ДНК, содержащие от 4 до 50 тысяч пар оснований.

Биологические функции плазмид состоят в обеспечении клетки – хозяина полезными, но не самыми необходимыми качествами, например устойчивостью к антибиотикам. В биохимических исследованиях и в технологических процессах плазмиды занимают одно из самых центральных мест, являясь важнейшим инструментом генно-инженерных методов рекомбинантных ДНК.

Другие небольшие молекулы ДНК могут быть введены в живые клетки вирусами. Небольшие вирусы, способные заражать бактерии, называют бактериофагами или просто *фагами*. Последние могут вызвать ряд трудностей в крупномасштабных технологических процессах с использованием чистых бактериальных культур. В то же время изучение фагов позволило внести большой вклад в развитие молекулярной генетики. Кроме того, фаги используются для создания стабильных рабочих коллекций или *библиотек сегментов ДНК*. Фаг λ *E. coli* содержит одну циклическую

двухцепочечную молекулу ДНК, построенную из 48,6 тысяч оснований. ДНК фага T2 *E. coli* состоит из 166 тысяч оснований.

Основная функция ДНК заключается в хранении инструкций для синтеза молекул РНК определенной нуклеотидной последовательности и длины. Некоторые из этих РНК затем направляют синтез различных специфических белков. *Кодирующей последовательностью молекулы РНК сегмента ДНК*, называется, как уже отмечалось ранее, *геном*.

Во всех клетках имеются рибонуклеиновые кислоты трех типов. Четвертый тип характерен для некоторых вирусов. Молекулы РНК построены из остатков рибонуклеотидов, углеводным компонентом которых является рибоза (а не дезоксирибоза, как в ДНК). Подобно ДНК, в РНК нуклеотиды расположены в определенной последовательности. В сущности, нуклеотидная последовательность РНК строится на основе той информации, которая содержится в соответствующих сегментах ДНК. В передаче информации от ДНК к РНК основную роль опять-таки играет образование пар оснований. Правила образования пар оснований в этом случае аналогичны тем, которым подчиняется процесс образования пар оснований двухцепочечных ДНК, за исключением пары аденин – тимидин; при синтезе РНК вместо нее формируется пара аденин – урацил.

В нормальном цикле жизнедеятельности клетки участвуют различные РНК, выполняющие важную функцию считывания и реализации генетической информации, заложенной в ДНК. *Матричная*, или *информационная* РНК (м-РНК или и-РНК) комплементарна последовательности оснований гена в ДНК. Каждая молекула м-РНК переносит определенную информацию от ДНК к другому механизму биохимического аппарата клетки. Поскольку объем этой информации меняется в довольно широких пределах, то и величина молекул м-РНК тоже может быть различной. Обычно цепь м-РНК содержит $10^3 - 10^4$ нуклеотидов.

РНК почти всегда имеет одноцепочечную структуру, тогда как образование меж- и внутримолекулярных пар оснований часто играет важную роль в структуре или функции РНК.

Содержащаяся в м-РНК информация считывается в *рибосоме*. До 65 % рибосомы составляет *рибосомальная РНК* (р-РНК), которая в свою очередь может быть разделена на РНК нескольких типов. В частности, рибосома *E. coli* содержит три различные РНК, обозначаемые 23S, 16S и 5S, которые содержат около $3 \cdot 10^3$, $1,5 \cdot 10^3$ и $1 \cdot 10^2$ нуклеотидных остатков соответственно. В рибосомах из цитоплазмы клеток – эукариот, с другой стороны, имеются 28S, 18S, 7S и 5S р-РНК, а в рибосомах митохондрий и хлоропластов обнаружены РНК, специфичные только для этих органоидов.

Транспортные РНК (т-РНК) отличаются наименьшей молекулярной массой и содержат всего лишь от 70 до 95 нуклеотидных остатков. Они находятся в цитоплазме клетки и участвуют в процессе реализации генетического кода в рибосоме. Нуклеотидные последовательности и, следовательно-

но, структура и функции различных клеточных р-ДНК и т-РНК, как и м-РНК, определяются последовательностями нуклеотидных остатков соответствующих генов клеточной ДНК.

Конечный результат этого сложного процесса передачи и трансляции информации заключается в синтезе молекулы белка. Таким образом, белки представляют собой конечный результат генетической информации, носителем которой является ДНК.

Белки и аминокислоты. *Белки* представляют собой наиболее распространенные органические соединения клетки, которые составляют от 30 до 70 % от общей массы сухих веществ в клеточном содержании. Как известно, все белки построены из четырех самых распространенных биологических элементов – углерода, водорода, азота и кислорода. В среднем белки содержат 50 % С, 7 % Н, 23 % О и 16 % N. Кроме того, в белках содержится до 3 % серы, которая играет важную роль в стабилизации структур почти всех белков за счет образования дисульфидных ...–S–S–... связей между атомами серы, расположенными в различных участках полимерной цепи.

Роль белков в природе универсальна, но одна из главнейших функций белков заключается в их способности служить биокатализаторами многочисленных биохимических реакций, протекающих в клетке. Как уже упоминалось ранее, такие белки-катализаторы носят название *ферментов*. Ферменты локализуются в различных участках клетки. Некоторые из них находятся в растворенном или даже в суспендированном состоянии в цитоплазме клетки и в таком виде распределяются по всему ее объему, другие связаны с мембранами клеток или существуют в виде ассоциатов с другими веществами, с которыми они способны образовывать надмолекулярные агрегаты. Ранее упоминалось о гормональной роли полипептидов или низкомолекулярных белков. Кроме этого белки могут выполнять структурные функции (кератин, фиброин, коллаген), транспортные функции (гемоглобин, миоглобин), двигательные функции (актин, миозин), защитные функции (иммуноглобулины), функции запаса питательных веществ для клетки и организма (казеин, яичный альбумин), а также быть одними из самых сильных ядов и токсинов, например, змеиный яд (гирудин), дифтерийный токсин, токсин ботулинуса.

Названию «белки», наиболее принятому в отечественной и мировой литературе, соответствует слово *протеин*, производное от греческого слова *proteios*, что означает первый.

Пептиды и белки состоят из остатков α -аминокислот. Общее число встречающихся в природе аминокислот достигает 300, однако некоторые из них обнаруживаются лишь в определенном сообществе или даже в одном организме. Среди них выделяется группа из 20-ти наиболее важных α -аминокислот, постоянно встречающихся практически во всех белках.

α-Аминокислоты – гетерофункциональные соединения, они обязательно содержат карбоксильную и аминогруппы в своей молекуле, находящиеся у одного и того же атома углерода. Общая формула аминокислот, содержащих в своей структуре алифатический радикал R, может быть записана в следующем структурном виде: $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$.

Все аминокислоты, за исключением *глицина*, известного также под названием «аминоуксусная кислота», имеют оптическую стереоизомерию. Причем, если у бактерий и низших эукариотов в продуктах метаболизма встречаются как L-, так и D-изомеры, например, в виде антибиотиков, то высшие эукариоты, включая человека и животных, строят свои белки, гормоны и другие продукты, необходимые для их жизнедеятельности, только из L-аминокислот.

Обычно в белковых молекулах принято называть аминокислоты не полностью, а по первым трем буквам их названия, например Гли- или Gly- для глицина, Ала- или Ala – для аланина и т.д.

Основным источником *α-аминокислот* для живого организма служат пищевые белки. Большинство из 20 аминокислот синтезируется в организме человека из остатков сахаров или органических кислот, однако 8 аминокислот не синтезируются организмом человека, так же, как некоторые жирные кислоты и витамины, и должны поступать извне. Они, так же, как и в предыдущих случаях, получили название *незаменимых аминокислот*. К ним относятся: валин (Val, Вал), лейцин (Leu, Лей), изолейцин (Ile, Иле), лизин (Lys, Лиз), треонин (Thr, Тре), метионин (Met, Мет), фенилаланин (Phe, Фен), триптофан (Trp, Трп).

Три аминокислоты не достаточно эффективно синтезируются в организме детей и больных почечными заболеваниями. Эти аминокислоты носят названия *полунезаменимых*, к ним относятся аргинин (Arg, Арг), цистеин (Cys, Цис) и гистидин (His, Гис).

При некоторых врожденных заболеваниях, например фенилкетонурии, человеческий организм перестает синтезировать еще одну кислоту – тирозин (Tyr, Тир), которая в организме здоровых людей образуется при гидроксировании фенилаланина. В этом случае незаменимой аминокислотой становится тирозин, а фенилаланин приобретает свойства токсина и должен быть удален тем или иным методом из пищевого рациона.

Медико-биологическое значение α-аминокислот. Помимо роли строительных элементов для синтеза белка, большинство аминокислот обладает еще и значительным физиологическим воздействием на организм человека, выполняя в ряде случаев гормональную функцию. Например, глицин обладает функцией гашения нервных импульсов, т.е. является медиатором торможения, и широко применяется в медицинской практике. Глутаминовая и частично аспарагиновая кислоты также играют роль медиаторов торможения, т.е. также частично обладают гормональным действием, и применяются в клинической практике при различных заболеваниях

нервной системы, например таких, как эпилепсия. Метионин и гистидин могут быть успешно использованы для лечения и предупреждения заболеваний печени, гистидин и аргинин – для лечения заболеваний почек, цистеин – глазных болезней, а диодированный тирозин является предшественником – тироксина, важнейшего гормона щитовидной железы.

Таким образом, в зависимости от вида радикала R в боковой цепи аминокислоты обладают тем или иным физиологическим действием и соответственно физико-химическими свойствами.

Благодаря способности тиольной группы к легкому окислению, цистеин выполняет защитную функцию при воздействии на организм веществ с высокой окислительной способностью. Он был первым препаратом, проявившим свое противолучевое действие. В экспериментах на лабораторных животных показано, что применение цистеина для лечения острой лучевой болезни приводит к повышению выживаемости животных, а введение его перед облучением уменьшает степень лучевого поражения.

Окисленная форма цистеина – цистин используется в фармацевтической практике в качестве стабилизатора лекарственных препаратов. Кроме того, процесс превращения цистеина в цистин приводит к стабилизации структуры белков.

α -Аминокислоты, относящиеся к разным стереоизомерам, иногда сильно различаются по вкусу. Например, D-глутаминовая кислота безвкусна, а L-глутаминовая кислота имеет вкус мяса, поэтому L-глутаминовую кислоту, получаемую в огромных масштабах, широко применяют в виде глутамата натрия как вкусовую добавку к пищевым продуктам.

Из аминокислот L-ряда сладким вкусом обладают аланин, серин, пролин, глицин. В связи с этим α -аминокислоты привлекают серьезное внимание исследователей, занимающихся химией пищи, как возможные заменители сладких веществ углеводной природы в связи с проблемой заболевания диабетом. В настоящее время в промышленном масштабе выпускается пищевое вещество *аспартам*, обладающий почти в 200 раз более сладким вкусом, чем сахароза и имеющий аминокислотную природу. Аспартам представляет собой метиловый эфир дипептида L-аспарагинил-L-фенилаланина, т.е. состоит из остатков аспарагиновой кислоты и фенилаланина. В организме аспартам расщепляется на эти две аминокислоты и не приводит к тем последствиям, которые сопровождают сахар.

Чрезвычайно важен для организма путь декарбоксилирования аминокислот и образование так называемых *биогенных аминов*, которые в большинстве своем имеют гормональную природу (адреналин, норадреналин и др.). В организме эту реакцию обычно катализирует фермент *декарбоксилаза*, приводящий, например, к образованию из гистидина – гистамина, который, как известно, вызывает сильные аллергические реакции.

Другим интересным примером является процесс декарбоксилирования глутаминовой кислоты и образования из нее γ -аминомасляной кислоты, широко используемой в медицинской практике для лечения различных нарушений нервной системы.

Структурные особенности пептидов и белков. Как известно, молекулярные массы белков могут меняться от 6000 до 1 млн. и более дальтон. Белки имеют несколько типов структур, они могут быть фибриллярными и глобулярными.

Белки вместе с липидами являются структурными элементами клеточных мембран, а ряд белков выполняет двигательные функции. У многих одноклеточных организмов имеются небольшие образования, по форме напоминающие волоски, которые называются *жгутиками*. Эти жгутики движутся под действием белков, способных сокращаться, и тем самым обеспечивают перемещение всей клетке. Другие нитевидные и трубчатые придатки, называемые *фимбриями*, участвуют в иницировании связывания патогенных бактерий с чувствительными к ним тканями.

Пептиды, по сравнению с белками, являются более удобными объектами для физико-химического изучения, поскольку имеют небольшую молекулярную массу (менее 6000 Да). Названия пептидов строятся путем последовательного перечисления аминокислотных остатков, начиная с N-конца, с добавлением суффикса –ил, кроме последней C-кольцевой аминокислоты, для которой сохраняется ее полное название.

Полипептиды представляют собой сравнительно короткие цепи, построенные так же, как и белки, из аминокислотных остатков. По мере увеличения длины цепи физико-химические свойства полимера все в большей степени будут определяться природой групп R аминокислотных остатков, а роль концевых аминной и карбоксильной групп будет все менее и менее важной. Полипептидами принято называть относительно небольшие полиаминокислотные цепи. Многие полипептиды имеют большое биологическое значение, в частности, к числу полипептидов относится ряд гормонов, например инсулин, гормон роста соматотропин и соматостатин, хотя некоторые из этих гормонов принято считать белками (инсулин). Как видно из представленного примера граница между полипептидами и белками весьма условна, обычно принято считать, что она лежит в пределах 50...100 аминокислотных остатков. Считая, что средняя молекулярная масса аминокислотного остатка составляет около 120 дальтон, можно условно сказать, что молекулярная масса белков должна превышать 10 000 дальтон.

Белки бывают *простыми и сложными*. *Простые белки* представляют собой полимеры, образующиеся путем конденсации одних только аминокислот. *Сложные белки* содержат в своей молекуле другие органические и даже неорганические группировки, называемые *простетическими группами*. Широко известным примером сложных белков является *гемоглобин*, переносчик кислорода в красных кровяных тельцах, в состав молекулы ко-

того входят четыре группировки *гема*, представляющие собой железосодержащие металлоорганические комплексы. В близком по структуре, но меньшим по молекулярной массе, *миоглобине* содержится один гем.

Способность белков выполнять множество специфических функций, большей частью обусловлена тем обстоятельством, что белки могут существовать в самых различных конформациях. Принято подразделять их структуру на три уровня, а при наличии нескольких полипептидных цепей обычно рассматривают еще и четвертый уровень. Каждый структурный уровень определяется различными факторами, которые в сумме обеспечивают всё разнообразие структур и функций белков.

Первичная структура белка подразумевает свойственную ему последовательность аминокислотных остатков. Первым белком (или полипептидом), у которого английскому биохимику Ф. Сенгеру (Нобелевский лауреат F. Sanger) удалось выяснить полную первичную структуру, был инсулин. Теперь можно считать доказанным, что для любого белка характерен не только определенный аминокислотный состав, но и *специфическая аминокислотная последовательность*, которая определяется нуклеотидной последовательностью ДНК.

В настоящее время известна аминокислотная последовательность многих полипептидов и белков, которая может быть получена в Интернете по адресу <http://www.rcsb.org/pdb>.

Боковые цепи аминокислотных остатков взаимодействуют друг с другом и с непосредственным окружением белка, тем самым, определяя геометрическую конфигурацию белковой молекулы. Складывание полипептидной цепи в строго определенную трехмерную структуру приводит к белковой молекуле сложной, запутанной формы типа лизоцима. Такое сложное пространственное строение белка определяется в первую очередь его первичной структурой.

Значимость первичной структуры белков становится особенно очевидной, если учесть, что она в свою очередь определяется клеточной системой кодирования.

Таким образом, аминокислотная последовательность белков является как бы тем звеном, которое соединяет главный командный центр клетки, ДНК, со сложными, высокоспецифичными молекулами белков, осуществляющими и регулируемыми разнообразными биохимическими процессами, необходимыми

Вторичная и третичная структуры. Под *вторичной структурой* белков понимают относительное расположение в пространстве аминокислотных остатков, занимающих соседние положения в аминокислотной последовательности. Частичная двоевязанность амидной связи обуславливает её планарность. По этой причине вращение возможно только вокруг

двух из каждых трёх связей пептидной цепи, что ограничивает число конформаций, которые может принимать короткий участок цепи.

Существуют две основные формы вторичной структуры белков: α -спираль и β -структура (β -слой). Считается, что конформация фибриллярных белков волос, шерсти и ряда других объектов стабилизируется водородными связями между атомами соседних аминокислотных остатков. При свертывании белковой цепи в спираль возможно образование таких связей между группой $-\text{C}=\text{O}$ одного остатка и группой $-\text{NH}-$ другого, отделенного от первого тремя аминокислотными остатками. Такое связывание без существенной деформации связей и углов полипептидной цепи возможно только при одной конформации, называемой α -спиралью. Предполагается, что в молекуле коллагена, самого распространенного белка высших животных, имеется три α -спиральных участка, объединенных в одну суперспираль. Жесткие и относительно малоэластичные молекулы коллагена выполняют механическую (опорную) функцию.

Коллаген обнаружен в коже, сухожилиях, роговице глаза и многих других органах. В последнее время фракции коллагена стали широко использоваться в пищевой промышленности в качестве частичной замены мясных белков (до 3 %), в медицине как составная часть биосовместимых материалов и протезов, а так же в качестве матрицы для иммобилизации ферментов и клеток (биокатализаторы).

Водородные связи не отличаются высокой прочностью, поэтому α -спиральные структуры легко разрушаются. Так, например, белки могут терять спиральную структуру в водных растворах в результате конкурентного образования водородных связей с молекулами воды. Если волокна шерсти обработать паром и растянуть, то белки шерсти принимают иную конформацию, называемую β -структурой (β -слоем, складчатым слоем). Последняя характерна для нативных белков волокна шелка.

β -Структура также стабилизирована водородными связями, однако в этом случае они возникают между соседними параллельными цепями. Для этой структуры характерна гибкость и в то же время высокая устойчивость к растяжению.

Свойства вторичной структуры фибриллярных белков широко используются в пищевой промышленности. Некоторые пищевые продукты растительного происхождения, например, соевые бобы, являются ценными источниками незаменимых аминокислот; в то же время они не обладают консистенцией и текстурой мясных продуктов. Для придания им этих качеств растворенные глобулярные белки перерабатывают в так называемый «текстурированный белок» путем их трансформации в структуры, более близкие к линейным.

В результате трудоемких и сложных экспериментов удалось определить полное пространственное строение нескольких белков. Для этой цели выращивали кристаллы чистого белка, которые затем изучали методом рентгеноструктурного анализа. Этот метод собственно и позволил определить так называемую *третичную структуру белков*.

Третичная структура белков, особенно глобулярных, чрезвычайно сложна. Как показали многочисленные экспериментальные исследования, третичная структура стабилизируется несколькими типами связей. Так, взаимодействие между боковыми группами R, удаленными друг от друга в аминокислотной последовательности белков, определяют характер складывания или изгиба белковой цепи с образованием компактных конфигураций, типичных для глобулярных белков. Следовательно, в формировании трехмерной структуры участвуют ионные, водородные связи, а также гидрофобные взаимодействия между неполярными группами.

Подобно мицеллам, образующимся из липидов, у многих глобулярных белков гидрофобные остатки сконцентрированы во внутренней части молекулы, а более гидрофильные группировки расположены на её поверхности. Такая конформация, часто называемая *моделью масляной капли*, вероятно, наиболее устойчива в естественной для нативных белков водной среде.

Все эти слабые взаимодействия легко нарушаются при различных изменениях окружающей среды. В биологических системах энергия водородной связи составляет от 12 до 30 кДж/моль, а энергия ионной связи обычно равна 20...21 кДж/моль, поэтому уже умеренное нагревание может нарушить некоторые из этих связей. Изменение рН, ионной силы, физические воздействия и добавление к водным растворам органических растворителей, очевидно, могут привести к нарушению третичной структуры белков, свойственной им в нативной форме.

В создании устойчивых конформаций белков важную роль играют также ковалентные связи, особенно часто образующиеся между двумя остатками цистеина. Дисульфидные мостики играют роль поперечных связей в полипептидной цепи, а иногда они связывают две различные цепи. Молекула инсулина, например, представляет собой две цепи, содержащие 21 и 30 аминокислотных остатков, соединенные между собой двумя дисульфидными связями. Третий дисульфидный мостик образует внутреннюю поперечную связь в более короткой цепи А. По сравнению с указанными выше слабыми связями, дисульфидные ковалентные мостики более устойчивы к термическому воздействию. В то же время дисульфидные связи легко восстанавливаются избытком сульфгидрильных соединений, например β-меркаптоэтанолом.

Конформация белка в существенной степени определяет его биологическую активность. Многочисленные эксперименты свидетельствуют о

том, что во многих случаях белок способен выполнять свойственную ему функцию, только находясь в определенной трехмерной структуре. Этот принцип положен, в частности, в основу так называемой модели «замок и ключа», достаточно наглядно объясняющей высокую специфичность белковых ферментов, катализирующих биохимические превращения.

Известно, что любой фермент способен катализировать превращения только определенных органических соединений, называемых обычно *субстратами*. Согласно модели замка и ключа фермент обладает специфическим участком «замком», который по своей структуре комплементарен (т.е. родственен) молекуле субстрата – «ключу». В связи с этим с ферментом могут связываться и подвергаться дальнейшим каталитическим превращениям только субстраты, обладающие необходимой пространственной структурой.

Полученные в ходе изучения третичной структуры белков экспериментальные данные не только подтвердили эту гипотезу, но и помогли глубже понять механизм каталитического действия ферментов.

Неоднократно показано, что непосредственная связь между пространственным строением белков и их высоко специфическими взаимодействиями с другими веществами характерна также для пермеаз, гормонов, антител и других белков.

Если белок находится в условиях, отличающихся от его обычного биологического окружения, он может подвергаться структурным изменениям, которые обычно сопровождаются потерей его функциональных свойств. Этот процесс обычно называют *денатурацией белка*. Денатурация может быть вызвана, например, относительно небольшими изменениями рН и температуры раствора. В этом случае, как правило, она не сопровождается разрушением ковалентных связей. При медленном охлаждении разбавленного раствора денатурированного белка до свойственной ему в природных условиях температуры может происходить обратный процесс, называемый *ренатурацией*, сопровождающийся восстановлением третичной структуры и, следовательно, функциональной деятельности белка.

Это явление объясняется тем, что как и в случае многих других превращений, повышение температуры способствует росту энтропии (разупорядоченности) системы и, следовательно, разрушению глобулярных структур белков. Охлаждение благоприятствует осуществлению взаимодействий, обеспечивающих компактную структуру белка и его ренатурацию.

Принимаемая белком и определяющая его свойства конформация характеризуется минимумом свободной энергии молекулы. Однако пока что эту концепцию нельзя использовать для предсказания структуры и функции белка, если известна только его аминокислотная последовательность, но она может оказаться полезной в тех случаях, когда требуется вы-

сказать обоснования предположения об изменении свойств белка в условиях конкретного технологического процесса. В частности, эта концепция помогает понять, почему связанный с твердой поверхностью фермент менее активен, чем тот же фермент в растворе. для роста и выживания клетки.

Белки могут быть построены из нескольких полипептидных цепей, так называемых *субъединиц*. Из таких белков наиболее широко известен белок гемоглобин, который имеет *четвертичную структуру*. Следовательно, под *четвертичной структурой* белка понимают способ упаковки субъединиц. В настоящее время множество белков, в особенности ферментов, представляют собой олигомеры и поэтому должны обладать четвертичной структурой.

Считается, что четвертичная структура стабилизируется теми же силами и связями, что и третичная, а иногда в ее стабилизации участвуют дисульфидные связи. Известно, что многие олигомерные белки способны к *самоконденсации*. Так, например, разделенные α - и β -цепи гемоглобина в растворе быстро ассоциируют с образованием молекул интактного гемоглобина. Это свойство белков особенно показательное в том смысле, что оно свидетельствует об определяющей роли биохимического одномерного кода ДНК, который характеризует не только первичную структуру белков, а, следовательно, и их специфические биологические функции.

Имеющиеся в настоящее время данные показывают, что построение молекул некоторых белков из нескольких субъединиц обеспечивает выполнение по меньшей мере двух важных биологических функций: во-первых, регулирует каталитическую активность ферментов и, во-вторых, создает широкие возможности для построения родственных, но не идентичных молекул из одного и того же набора субъединиц.

Иллюстрацией последней функции могут служить белки, называемые *изоферментами* или *изозимами*. Изоферменты представляют собой различные молекулярные формы фермента, катализирующие одну и ту же реакцию в организмах одного вида. Существование изоферментов само по себе может показаться ненужным, однако на самом деле доступность параллельных, но различных каталитических процессов является важным элементом ряда систем биохимической регуляции.

Известно, что некоторые изоферменты представляют собой олигомерные белки, построенные иногда даже из пяти субъединиц. Подобная конструкция достаточно выгодна и целесообразна с биологической точки зрения, так как она позволяет синтезировать несколько различных белков всего лишь из двух полипептидных цепей.

Биохимические соединения смешанного строения. Существует много веществ биологического происхождения, представляющих интерес с научной или практической точки зрения, которые трудно отнести к одному из рассмотренных в предыдущих главах классов соединений. Эти вещества

имеют смешанное строение и сформированы из остатков липидов, сахаров и аминокислот в различных сочетаниях. Соединения смешанного строения выполняют ряд важных биологических функций.

Клеточные стенки, пептидогликаны и липополисахариды. Ранее уже говорилось о том, что клеточные мембраны играют жизненно важную роль в регуляции транспорта веществ в клетку и из клетки. В этом отношении не менее важны и другие структурные элементы наружных поверхностей клеток микроорганизмов и тканей. Совершенно очевидно, что условия существования микроорганизмов и тканей высших животных отличаются друг от друга. Например, бактерии, живут в гораздо более изменчивом и менее контролируемом окружении, чем клетки печени, поэтому микроорганизмы должны обладать гораздо большей жесткостью, устойчивостью к физическим нагрузкам и резким изменениям осмотического давления. Отсюда следует, что по структуре наружные бактерии должны сильно отличаться от клеток микроорганизмов и тканей к физическим нагрузкам и резким изменениям осмотического давления.

В процессах биохимической технологии оболочки клеток представляют интерес в нескольких аспектах. Во-первых, свойства наружных поверхностей клеток определяет их способность к адгезии друг с другом, а также со стенками реакторов, трубопроводов и сепараторов. Химические и механические характеристики оболочек определяют также устойчивость клетки к воздействию физических, ферментативных и химических факторов, что существенно в процессах выделения компонентов клетки.

Структуры грамположительных и грамотрицательных клеток сильно отличаются друг от друга: у тех и у других оболочки состоят из нескольких слоев, но их положение, толщина и состав далеко не идентичны. Грамположительные бактерии имеют одну мембрану, а грамотрицательные – две аналогичные мембраны.

Между наружной и цитоплазматической мембранами в грамотрицательных бактериях находится область, называемая *периплазматическим пространством* или *периплазмой*. В периплазматическом пространстве, включающем от 20 до 40 % общей массы клетки, находится ряд ферментов, а также белков, связывающих сахара и аминокислоты.

В грамположительных и в грамотрицательных бактериях непосредственно к внешней поверхности цитоплазматической мембраны примыкает *пептидогликановый слой* (ПГ). Пептидогликаны построены из остатков дисахарида, состоящего из N-ацетилмурамовой кислоты (NAM) и N-ацетилглюкозамина (NAG), связанных β -1,4-гликозидной связью, а также мостикового пентапептида, состоящего только из остатков глицина, и тетрапептида. Строение последнего зависит от вида микроорганизма. В *Staphylococcus aureus*, например, этот тетрапептид содержит остатки L-аланина, D-глутамина, L-лизина и D-аланина. Все перечисленные элементы структуры пептидогликанов связаны множеством поперечных свя-

зей, образуя как бы одну гигантскую макромолекулу, окружающую всю клетку.

Важными компонентами внешней части наружных мембран грамотрицательных бактерий являются *липополисахариды*. Некоторые липополисахариды называют *эндотоксинами*, поскольку они в высшей степени токсичны для млекопитающих. Токсичность липополисахаридов – одна из причин того, почему заражение крови бактериями *E.coli* может быть чрезвычайно опасным. По этой причине при очистке белков, синтезируемых генетически трансформированной *E.coli*, необходимо тщательное удаление эндотоксинов.

Молекулы липополисахаридов внешней мембраны имеют три участка: а) липидный компонент А, состоящий из шести ненасыщенных жирных кислот, углеводородные цепи которых проходят в мембрану; они связаны с остатком диглюкозамина; б) центральную олигосахаридную область, построенную из остатков десяти моносахаридов, некоторые из них относятся к числу редких сахаров; в) боковую О-цепь, состоящую из множества повторяющихся тетрасахаридных остатков. Центральная область и О-цепь направлены от клетки в среду. Таким образом, именно наружные боковые О-цепи взаимодействуют с иммунной системой зараженного животного. Путем мутаций бактерии могут достаточно быстро менять структуру О-цепей, что является частью системы их антииммунной защиты.

У многих видов микроорганизмов внешняя мембрана окружена *капсулой* или *слизистым слоем*, по химической природе являющимся полисахаридом.

Капсула одного из штаммов пневмококков (бактерий, вызывающих пневмонию) построена из чередующихся остатков глюкозы и глюкуроновой кислоты. Мутанты, не имеющие такой полисахаридной капсулы, не обладают патогенными свойствами.

Производство внеклеточных полисахаридов является важным промышленным процессом, например, как уже отмеченное выше производство декстрана. Слизистые слои, кроме того, принимают участие при флокуляции бактерий, являющейся важным этапом процессов обработки сточных вод методом активного ила.

Цитоплазматическая мембрана дрожжевых клеток состоит из липидов, белков и полисахаридов, содержащих остатки маннозы. За внешней стороной оболочки клетки сразу за цитоплазматической мембраной расположено периплазматическое пространство, окруженное в свою очередь клеточной стенкой. В пекарских дрожжах *Saccharomyces cerevisiae* клеточная стенка содержит от 6 до 8 % белков, в том числе и несколько ферментов, а также приблизительно по 30 % масс. *глюкана* – полисахарида, построенного из остатков D-глюкозы, соединенных β -1,6-связями, а также поперечными β -1,3-связями, и *маннана* – полиманнозы с α -1,6-связями и α -1,2-боковыми цепями. При обработке *S. cerevisiae* ферментом, гидроли-

зующим глюкан, например 1,3-глюканазой, можно получать соответствующие протопласты. Такую обработку обычно проводят при введении рекомбинантных молекул ДНК в дрожжевые клетки.

Клеточные стенки дрожжей и многих плесеней содержат *хитин*, макромолекула которого построена из остатков N-ацетилглюкозамина, соединенных гликозидными β -1,4-связями.

Животные клетки, существующие в строго контролируемом изотоническом окружении, не имеют клеточных стенок. Помимо фосфолипидов и белков в их плазматических мембранах содержится от 2 до 10 % углеводов. Последние обнаружены на внешней поверхности всех клеток млекопитающих, изученных к настоящему времени.

Как показали исследования, обнаруженные углеводы связаны с липидами и белками в виде гликолипидов и гликопротеинов соответственно.

Антитела и другие гликопротеины. Белки, содержащие ковалентно связанные остатки моносахаридов или коротких олигосахаридных цепей, называют *гликопротеинами*. Гликопротеины самых различных типов обнаружены в эукариотах и окружающей их среде. К числу гликопротеинов относится ряд ферментов, например глюкозооксидаза, продуцируемая *Aspergillus niger*. Так, вышеупомянутый коллаген – биологический опорный элемент – также представляет собой гликозилированный белок. Гликопротеинами являются и некоторые интерфероны, мощные противовирусные агенты. По сути дела, большая часть белков эукариот, контактирующих с окружением клетки или выделяемых ею в среду, представляет собой гликопротеины. Некоторые гликопротеины уже стали или, по всей вероятности, в ближайшее время станут ценными промышленными продуктами.

К гликопротеинам относятся и антитела – важнейшее оружие иммунной защиты позвоночных. Как показывают исследования, с помощью методов слияния клеток можно получать в значительных количествах гомогенные антитела в организмах животных или в биологических реакторах, что позволяет уже сейчас применять их для диагностических целей, введения лекарственных препаратов и разделения биологически важных веществ, например очистки человеческого инсулина, полученного генно-инженерным путем. Совершенно очевидно, что в будущем сферы использования этих белково – углеводовных структур будут увеличиваться.

Известно, что в состав иммунной системы позвоночных входят β -клетки, принадлежащие к одному из двух типов обнаруженных в организме лимфоцитов. В присутствии чужеродного вещества (вируса или клетки), обычно называемого *антигеном*, β -клетки дифференцируются и образуют плазматические клетки, которые выделяют антитела. Последние специфически связывают антигены. Образующийся комплекс антиген – антитело осаждается и выводится из организма.

Антитела представляют собой особый класс белков, называемых *иммуноглобулинами*. Молекула иммуноглобулина состоит из двух идентичных, более длинных «тяжелых» цепей, связанных друг с другом дисульфидными связями, а нековалентными связями с двумя другими, также идентичными, но более короткими «легкими» цепями. В наиболее широко распространенном классе иммуноглобулинов, обозначаемом IgG, легкие и тяжелые цепи имеют молекулярные массы 23000 и 53000 дальтон соответственно. С-Концевые участки как легких, так и тяжелых цепей, практически не отличающиеся по структуре в иммуноглобулинах одного типа, называют *постоянными участками*. Область F_c, представляющая собой ствол молекулы антитела, построена из С-концевых последовательностей постоянных участков тяжелых цепей.

Дифференциация антител в пределах одного типа осуществляется прежде всего в N-концевых участках цепей, называемых *вариабельными*. Связывающий антиген активный центр антитела – *паратоп* – формируется из вариабельных участков легких и тяжелых цепей. Как и в случае ферментов, центры, связывающие антиген, в различных антителах могут существенно различаться по своей специфичности и сродству к антигенам.

Иерархия клеточной структуры. По мере роста живой клетки в ней должен постоянно осуществляться синтез всех рассмотренных выше биологически активных веществ и биополимеров. Обычно питательная среда клетки состоит из сахаров, диоксида углерода, некоторых аминокислот, воды и ряда неорганических ионов, а биополимеры и ряд необходимых для их построения мономеров, как правило, отсутствуют. Таким образом, клетка должна синтезировать все другие необходимые ей аминокислоты, нуклеиновые кислоты, липиды, белки и другие вещества из имеющихся простейших предшественников.

В клетке существует множество *надмолекулярных структур* таких, как клеточная мембрана, которая, как уже говорилось ранее, представляет собой сложное сочетание молекул многих типов, рибосомы, являющиеся специфическим комплексом нескольких различных белков и нуклеиновых кислот.

Во многих случаях ферменты, катализирующие несколько последовательных химических реакций, объединены в одном ферментном комплексе, в котором, по-видимому, обеспечивается максимальная эффективность использования различных промежуточных соединений. Последний по сложности уровень организации, непосредственно предшествующий самой клетке, занимают органоиды типа митохондрий и хлоропластов.

Общая схема локализации различных биологически важных соединений в наиболее простой клетке микроорганизма – прокариоты примерно следующая. Небольшие молекулы типа аминокислот и простых сахаров, а также некоторые, значительно большие молекулы, например ряд ферментов и т-РНК, равномерно распределены по всему объему цитоплазмы. Дру-

гие биополимеры локализованы в определенных участках внутри клетки или на ее поверхности, например на клеточной мембране.

§ 12.3. Ферменты и их значение для биотехнологии

Связь между различными ионами, питательными веществами, промежуточными соединениями и другими составными частями клетки обычно осуществляется с помощью разветвленной сети химических реакций, которые являются биохимическими реакциями в живых организмах.

Большинство всех этих химических реакций *катализируется ферментами*, которые обеспечивают их осуществление в мягких условиях, способствующих сохранению конформации и конфигурации белков.

Ферменты (энзимы) занимают одно из ключевых мест в биотехнологии. Известно, что все ферменты представляют собой белки.

В настоящее время число выделенных и охарактеризованных ферментов достигло уже 1500, но на самом деле их существенно больше, так как, например, единственная молекула ДНК, составляющая хромосому *E.coli*, несет в себе информацию, достаточную для кодирования структур от 3000 до 4500 различных белков.

Ферменты катализируют реакции шести основных типов, которые лежат в основе системы классификации и условного цифрового обозначения этой группы веществ, рекомендованной Комиссией по ферментам (КФ). Эта «официальная» система позволяет выразить в табличной форме и классифицировать выполняемые ферментами разнообразные функции (*оксидоредуктазы, трансферазы, гидролазы, лиазы, изомеразы, лигазы*), хотя наряду с ней до сих пор используется и прежняя более традиционная номенклатура ферментов.

Как известно, катализатором называют вещество, которое повышает скорость химической реакции, не претерпевая при этом необратимых химических изменений. Повышая скорость химической реакции, катализатор в то же время не нарушает равновесия реакции.

Для изучения какой-либо реакции и разработки соответствующего технологического процесса необходимо располагать математическим выражением, определяющим *скорость реакции*, т. е. число молей вещества, реагирующих в единицу времени в единице объема, в зависимости от состава, температуры, давления и других параметров реакционной смеси.

Аналогия между синтетическими катализаторами и ферментами не заканчивается на принципах моделирования кинетики реакций. Математические выражения, определяющие скорости реакций, катализируемых этими двумя типами катализаторов очень близки, а иногда даже идентичны. Это объясняется тем, что в обоих случаях, как известно, в качестве промежуточного соединения образуется тот или иной комплекс реагирующего

вещества (субстрата) с катализатором. Общий механизм каталитических процессов, естественно, приводит к одинаковым выражениям для их скоростей реакции.

В то же время нельзя забывать и о существенных различиях между синтетическими катализаторами и ферментами: подавляющее большинство синтетических катализаторов *неспецифично* в том смысле, что они могут катализировать аналогичные реакции с участием самых разнообразных реагентов.

Некоторые ферменты также не отличаются высокой специфичностью, но многие катализируют только одно превращение весьма ограниченного числа субстратов. Обычно степень *специфичности* фермента соответствует его биологической функции. Высокая специфичность нежелательна, например, для фермента, основная задача которого заключается в гидролизе белков до небольших пептидов и аминокислот. Однако фермент, катализирующий трансформацию одного конкретного соединения, должен быть в высшей степени специфичным. Специфичность фермента обусловлена его сложной объемной структурой, позволяющей создать в молекуле фермента «замок», т.е. *активный центр*, ответственный за каталитические свойства фермента.

Еще одним отличительным свойством многих ферментов является наличие в их молекуле *кофакторов*, необходимых для проявления ферментативной активности. Кофактором могут быть как органические, так и неорганические соединения, т.е. соединения небелковой природы, которые, связываясь с неактивным белком – *апоферментом*, приводят к образованию активного комплекса. Последний биохимики часто называют *га-лоферментом* или просто ферментом. Как уже отмечалось, существуют два вида кофакторов: ионы металлов и сложные органические соединения, например, витамины, нуклеозиды и др., которые получили название *коферментов*. В том случае, если кофакторы связаны с ферментом слабыми нековалентными связями, то существует определенное равновесие между ферментом, апоферментом и кофактором. Некоторые небелковые структуры, прочно связанные с ферментом, также являются коферментами (например, гем в гемоглобине, миоглобине и цитохроме С). Они обычно носят название простетических групп.

Как синтетические, так и биологические катализаторы в ходе выполнения своей каталитической функции постепенно утрачивают активность, но ферменты, как правило, гораздо менее долговечны. Сложная пространственная структура ферментов, обуславливающая их необычайно высокие специфичность и активность, легко нарушается, что приводит к потере ферментом его каталитических свойств.

Часто утверждают, что ферменты более активны и существенно сильнее увеличивают скорость реакции, чем синтетические катализаторы. Однако следует помнить, что это утверждение относится к условиям, наи-

более благоприятным для действия фермента, например оптимальная температура и рН среды. При более высоких температурах или существенном изменении рН среды структура белка обычно нарушается и фермент может вообще утратить свою активность, тогда как синтетический катализатор будет действовать еще в течение долгого времени.

Фермент-субстратные комплексы и механизм действия ферментов. Не существует единой теории, объясняющей необычайно высокую специфичность и активность биокатализаторов. В то же время в отношении небольшого числа ферментов был выдвинут ряд вполне вероятных гипотез, пытающихся подтвердить имеющиеся экспериментальные данные. Поскольку все предлагаемые гипотезы только частично объясняют механизм действия ферментов, исследователи до настоящего времени не могли создать единой теории, объясняющей наличие ферментативной активности к тем или иным субстратам.

Существование фермент-субстратных комплексов было доказано с помощью различных экспериментальных методов, в том числе рентгеноструктурного анализа, спектроскопических методов и электронного парамагнитного резонанса. Субстрат связывается с ферментом в определенной области молекулы фермента, так называемым «активным центром» или «замком», где осуществляется катализируемая ферментом реакция и образуются ее продукты. В связывании субстрата с ферментом и образовании комплекса иногда принимают участие слабые взаимодействия, а иногда – ковалентные связи. Например, реакция гидролиза *n*-нитрофенилового эфира уксусной кислотой проходит с образованием между ферментом и субстратом ковалентной связи.

В состав активного центра ферментов входят остатки серина, аспарагиновой кислоты, цистеина, глутаминовой кислоты, гистидина, лизина, метионина и треонина. У ферментов с большой молекулярной массой может быть несколько активных центров. Как показывают данные многочисленных исследований, в конструировании активного центра принимают участие 7–8 аминокислотных остатков, остальные аминокислотные остатки, не входящие в активный центр, определяют характер складывания полипептидной цепи, т.е. вторичную структуру и пространственное расположение одной части цепи относительно другой, т.е. третичную структуру фермента. В результате возникновения всех этих связей и создается конформация активного центра, напоминающего «замок».

Считается, что ферменты так связывают молекулы субстратов, что последние занимают положение наиболее благоприятное для осуществления реакции, т.е. создается *эффект ориентации* субстрата, который и обеспечивает ускорение реакции. Известно также, что связывание субстрата сопровождается небольшим пространственным изменением структуры фермента. Такое *индуцированное* соответствие фермента и субстрата вносит свой вклад в процесс ферментативного катализа.

Многие ферменты осуществляют реакции, хорошо известные в классической органической химии. Одной из таких реакций является *общий кислотно-основной катализ*, в котором катализатор на одной стадии процесса захватывает или отдает протон. Этот тип катализа, в частности, лежит в основе механизма действия одного из немногих ферментов, для которых предложена достаточно убедительная последовательность элементарных стадий каталитического процесса. Таким ферментом является уже известный нам химотрипсин. Считается, что в реакции химотрипсинового катализа как при отщеплении, так и при присоединении протонов роль переносчика последних играет вода.

В ферментативном катализе важную роль могут играть и другие факторы, например ковалентный катализ, деформация связей, электростатический катализ, многофункциональный катализ и эффекты растворителя, например, структура масляной капли. Поскольку в общем случае, реакции ферментативного катализа включают в себя множество эффектов, неудивительно, что пока еще не удалось разработать простую общую схему, которая позволила бы оценить их суммарное влияние и относительную значимость каждого из них. Математические выражения для скоростей катализируемых ферментами реакций можно вывести, опираясь лишь на концепцию о фермент-субстратном комплексе как основном промежуточном соединении.

Регуляция активности ферментов. Регулировать ферментативную активность могут не только субстраты и образовавшиеся продукты, но и другие вещества, которые называют *модуляторами* или *эффекторами*.

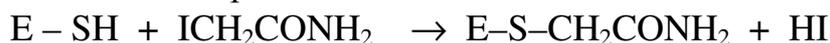
Эффекторы могут быть обычными компонентами клетки, но могут и проникать в клетку из реакционной среды и действовать как на изолированные ферменты, так и на ферментные комплексы. Модуляторы могут быть *ингибиторами* или *активаторами* химической реакции. Обычно ингибитор уменьшает активность ферментов, тогда как активатор будет ее усиливать. Ингибиторы могут быть полностью обратимыми, частично обратимыми или практически не обратимыми.

К числу известных необратимых ингибиторов принадлежат яды, например цианидный ион, полностью инактивирующий фермент *ксантинооксидазу*, а также группа соединений, называемых нервно-паралитическими ядами. Последние необратимо инактивируют *холинэстеразу* – фермент, участвующий в передаче нервных импульсов, и, таким образом, регулирующий двигательную функцию организмов.

Необратимый ингибитор, взятый в концентрации, превышающей эквимольную (по отношению к ферменту), может вначале не давать полного ингибирования, но со временем степень ингибирования будет нарастать, так как действию ингибитора будет подвергаться все большее и большее число молекул фермента. Остальные молекулы фермента, не успевшие прореагировать с ингибитором, будут, однако, сохранять при этом полную

активность. Возможен и другой вариант, при котором необратимый ингибитор «портит» молекулу фермента, несколько модифицируя его химическую структуру. В этом случае модифицированный фермент сохраняет способность функционировать, но активность его оказывается пониженной.

Один из широко известных типов необратимого ингибирования – это действие алкилирующих агентов (например, йодацетамида), необратимо реагирующего с активными –SH-группами фермента. Необратимость действия связана с тем, что в реакции



равновесие сильно смещено вправо, т.е. в сторону образования ковалентного производного фермента.

Необратимым ингибитором является также диизопропилфторфосфат (ДФФ). Этот ингибитор относится к классу токсичных фосфорорганических соединений, которые входят в группу *нервных ядов*, инактивируя ацетилхолинэстеразу.

Помимо ацетилхолинэстеразы, ДФФ ингибирует и ряд ферментов, у которых в активном центре имеется важный для ферментативной активности остаток серина. Ингибитор присоединяется к гидроксильной группе этого остатка серина, в результате чего образуется неактивное ДФФ-производное фермента, которое достаточно устойчиво и лишь с трудом поддается гидролизу. К ферментам, для которых ДФФ является необратимым ингибитором, относятся уже известные нам химотрипсин, трипсин, тромбин, эластаза, фосфоглюкомутаза и фосфорилаза.

Влияние pH на активность фермента. Известно, что аминокислоты могут быть основными (лизин, аргинин, гистидин, орнитин), кислыми (аспарагиновая и глутаминовая кислоты) и нейтральными (все остальные аминокислоты). Поэтому фермент, в молекулу которого входят все эти аминокислоты, при любом заданном значении может содержать как положительно, так и отрицательно заряженные группы. В том случае, когда положительные и отрицательные заряды фермента уравновешены, считается что фермент находится в *изоэлектрической точке*.

Заряженные группировки часто входят в состав активного центра ферментов, так как в основе целого ряда механизмов ферментативного катализа лежит катализ кислотного или основного типов. Необходимым условием для осуществления кислотного или основного катализа может быть наличие определенного заряда на ионизируемых группах активного центра. Отсюда следует, что каталитически активная форма фермента существует только в *одном, строго определенном, состоянии ионизации*. В зависимости от pH окружающей среды в это состояние может превращаться большая или меньшая часть всего имеющегося в смеси фермента.

Для большинства ферментов имеется определенное значение рН, при котором их активность максимальна; выше и ниже этого значения рН активность этих ферментов может быть меньше.

Значение рН, соответствующее максимальной активности фермента, не обязательно совпадает со значением рН, характерным для нормального внутриклеточного окружения этого фермента, оно может быть как выше, так и ниже оптимума рН. Это позволяет предположить, что влияние рН на активность фермента может быть одним из факторов, ответственных за регулирование ферментативной активности внутри клетки. Поскольку в клетке содержатся сотни ферментов, и каждый из них по-разному реагирует на изменения рН, значение рН внутри клетки является, возможно, одним из важных элементов в сложной системе регуляции клеточного механизма.

Оптимум рН некоторых ферментов, катализирующих превращение отдельных субстратов, как правило, различается значительно: пепсин – яичный альбумин $pH_{\text{опт}} = 1,5$; пепсин – гемоглобин $pH_{\text{опт}} = 2,2$; трипсин – бензоиларгининамид $pH_{\text{опт}} = 7,7$; каталаза – H_2O_2 $pH_{\text{опт}} = 7,6$; аргиназа – аргинин $pH_{\text{опт}} = 9,7$.

Влияние температуры на скорость ферментативных реакций. Ферменты обладают наибольшей эффективностью при температуре человеческого тела, т. е. приблизительно при $37\text{ }^\circ\text{C}$.

Как правило, до температуры денатурации белков, т.е. до температуры $45\dots 60\text{ }^\circ\text{C}$ большинство ферментов подчиняется уравнению Аррениуса и ускоряет реакции при повышении температуры от 20 до $50\text{ }^\circ\text{C}$. При температурах выше $50 - 60\text{ }^\circ\text{C}$ многие ферменты разрушаются и поэтому становятся неактивными.

Методы стабилизации ферментов. Помимо поиска более устойчивых природных форм существует ряд методов повышения стабильности уже известных ферментов или ферментных препаратов. Эти методы можно разделить на три основные группы:

- а) добавление стабилизирующих веществ к среде, в которой хранится фермент или проводится ферментативная реакция;
- б) химическая модификация растворимого белка;
- в) иммобилизация белка на поверхности либо во всем объеме нерастворимого твердого носителя или матрицы.

К веществам, повышающим устойчивость белков, относятся субстраты, органические растворители и соли. Поскольку активный центр фермента часто представляет собой одновременно и наиболее лабильный участок его молекулы, то присутствие субстрата может стабилизировать фермент путем закрепления части молекулы белка в виде фермент-субстратного комплекса. С другой стороны, известны случаи дестабилизации ферментов соответствующими субстратами. Растворители типа многоатомных спиртов, стабилизирующие некоторые ферменты, возможно, повышают устойчивость внутримолекулярных водородных связей бел-

ка. При низких концентрациях солей ($< 0,1$ М) ряд катионов, например, Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mo^{2+} и Cu^{2+} , специфично взаимодействуют с особыми ферментами, называемыми *металлоферментами*. Как уже отмечалось ранее, некоторые из перечисленных катионов являются кофакторами, и их присутствие стабилизирует фермент. Катион Ca^{2+} участвует в стабилизации третичной структуры ряда белков. Образую ионные связи с двумя различными аминокислотными остатками, ионы Ca^{2+} могут выполнять функцию стабилизирующего мостика аналогично дисульфидным связям.

Следует подчеркнуть, что влияние данного вещества или фактора на стабильность какого-либо фермента не всегда означает, что это вещество или фактор будут таким же образом действовать и на другие ферменты. С другой стороны, стабилизирующий эффект часто проявляется только при определенном сочетании раствора и температуры. Например, добавление небольших количеств солей стабилизирует ферменты, а более высокие концентрации тех же солей обычно вызывают их денатурацию. Это правило относится и к органическим растворителям.

Для повышения стабильности ферментов сравнительно успешно использовался также такой важный инструмент биохимических исследований, как химическая модификация белков. В одном из вариантов этого метода модификации подвергают боковые цепи остатков некоторых аминокислот, например путем ацилирования, восстановительного алкилирования или конденсации аминогрупп нативного белка с боковыми цепями полиаминокислот.

Другой вариант химических методов стабилизации белков основан на применении бифункциональных реагентов, например глутарового диальдегида. Такие реагенты образуют поперечные связи между аминокислотными группами белка и тем самым, во-первых, затрудняют доступ протеаз к белку и, во-вторых, могут закреплять активную конформацию белковых молекул. Для химической стабилизации могут применяться и диамидамы, связывающие поперечными амидными связями аминные и карбоксильные группы.

§ 12.4. Решение типовых задач

Задача 12.1. Для производства генно-инженерного инсулина используют рекомбинантные клетки *E.coli* с введенными плазмидами, позволяющими процессировать в клетках рекомбинантный белок в процессе их культивирования в ферментере. Рассчитать выход инсулина, зная, что молярная масса рекомбинантного белка равна 17000 дальтон, аминокислотная последовательность инсулина в нем составляет около 6000 Да, доля рекомбинантного белка в общей массе белков клетки равна 30 %, содержание белка в сырой клетке – обычно около 15 %, а концентрация клеток в ферментационной среде достигает 20 г/л.

Решение. В 1 л ферментационной среды содержится 20 г/л сырых

клеток *E.coli*, что соответствует концентрации клеточного белка $20 \cdot 0,15 = 3$ г/л суммарного белка. Т.к. известна доля рекомбинантного белка (30%), то его содержание составляет $3 \cdot 0,3 = 0,9$ г/л. Молярная масса рекомбинантного белка равна 17000 Да, инсулина – 6000 Да, т.е. доля инсулина составляет $6000:17000 = 0,353$. Соответственно содержание инсулина равно $0,9 \cdot 0,353 = 0,318$ г/л. Т.е. при использовании для культивирования данного штамма можно получать 0,3 г инсулина с каждого литра среды, при условии отсутствия потерь на стадиях выделения продукта (теоретический выход).

Ответ: теоретический выход инсулина составляет 0,3 г/л ферментационной среды.

Задача 12.2. В реакции второго порядка $A + B \rightarrow C$ в начальный момент концентрация вещества А была равна 5,0 ммоль/л, а концентрация вещества В – 4,0 ммоль/л. Спустя 1 с концентрация вещества А стала равной 4,0 ммоль/л, а концентрация вещества В – 3,0 ммоль/л. Каким будет отношение концентраций веществ А и В спустя 3 с?

Решение. Реакция описывается уравнением $-d[A]/dt = [A][B]$ или в интегральной форме $t = \{2,303/k ([A_0] - [B_0])\} \lg \{[B_0][A]/[A_0][B]\}$.

Найдем значение k :

$$k = \{1/t ([A_0] - [B_0])\} \ln \{[B_0][A] / [A_0][B]\}.$$

При $t = 1$ с $k = \{1/t ([A_0] - [B_0])\} \ln \{[B_0][A] / [A_0][B]\} = \{1/1 ([5] - [4])\} \ln \{[4][4] / [5][3]\} = \ln 16/15$.

При $t = 3$ с $k = \{1/3([5] - [4])\} \ln \{[4][A]/[5][B]\} = 1/3 \ln 4/5([A]/[B])$.

Обозначим $[A]/[B] = x$,

тогда $1/3 \ln 4/5 \cdot x = \ln 16/15$; $\ln 4/5 \cdot x = 3 \ln 16/15$.

Отсюда $x = (16^3 \cdot 5) / (15^3 \cdot 4) = 1024 / 675 = 1,5$.

Ответ: отношение концентраций веществ А и В спустя 3 с будет равно 1,5.

Задача 12.3. К раствору чистого фермента, содержащего 1,0 мг в 1 мл раствора, добавили CuNO_3 в количестве, как раз достаточном для полной инактивации фермента. Для этого потребовалось 0,5 мкМ CuNO_3 . Вычислите молекулярную массу фермента в дальтонах.

Решение. 0,5 мкМ это $0,5 \cdot 10^{-6}$ моль вещества, которое инактивирует 1 ед (дальтон) фермента, тогда 1 моль соответствует x дальтон

$$\begin{array}{ccc} 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль} & \text{----} & 1 \\ 1 \text{ моль} & \text{----} & x \text{ (Да)} \\ x = 1 / 0,5 \cdot 10^{-6} & = & 200 \text{ кДа} . \end{array}$$

Ответ: использован фермент с молекулярной массой 200 кДа.

§ 12.5. Контрольные задачи

12.1. Рассчитать число молекул липидов в клетке *E.coli*, исходя из допущения, что средняя молекулярная масса липидов равна 700 дальтон ($1 \text{ Да} = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г}$) и что липиды составляют 2 % общей сырой массы клетки *E.coli*, которая равна в среднем $2 \cdot 10^{-12} \text{ г}$.

Ответ: $3,44 \cdot 10^7$ молекул.

12.2. Исходя из допущения, что в клетке содержится 3000 различных типов белков (мол. масса 30000), присутствующих в эквимолекулярных количествах, и что 15 % от общей массы клетки составляет белок, причём 90 % этого белка сосредоточено в цитоплазме, вычислить:

- а) молярную концентрацию каждого типа белка в цитоплазме;
- б) общую концентрацию белка в цитоплазме в молях на литр;
- в) общую концентрацию белка в цитоплазме в граммах на литр.

Ответ: а) $1,91 \cdot 10^{-6} \text{ М}$; б) $5,74 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; в) $172 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

12.3. Единичная молекула ДНК в хромосоме *E.coli* (мол. масса $2,8 \cdot 10^9$) содержит около 4,5 млн. моноклеотидных единиц, длина каждой из них составляет примерно 0,34 нм. Вычислить общую длину этой молекулы ДНК и сравнить её с длиной клетки *E.coli* (длина клетки *E.coli* равна около $2 \cdot 10^3 \text{ нм}$).

Ответ: $15,3 \cdot 10^2 \text{ мкм}$, в 765 раз больше длины клетки.

12.4. Какая доля (в процентах) объёма клетки *E.coli* приходится на её 15000 рибосом, имеющих условно сферическую форму, если общее число рибосом в клетке составляет $2,5 \cdot 10^4$, а их диаметр составляет примерно 18 нм? *Ответ:* 4,86 %.

12.5. Вычислить значение pH_1 для глицина, аланина, серина, треонина и глутаминовой кислоты из величины pK' (см. табл. 12.1)

Ответ: $pH_{1 \text{ Gly}} 5,97$; $pH_{1 \text{ Ala}} 6,01$; $pH_{1 \text{ Ser}} 5,68$; $pH_{1 \text{ Thr}} 6,53$; $pH_{1 \text{ Glu}} 3,22$.

12.6. Используя приведённые в табл. 12.1 величины pK' ; указать суммарный заряд (–, 0 или +) для глицина, аспарагиновой кислоты, лизина и гистидина: а) при $pH 1,0$; б) при $pH 2,1$; в) при $pH 4,0$; г) при $pH 10$.

Ответ: а) + + + +; б) + 0 + +; в) 0 – + +; г) – – 0 –.

12.7. Вычислить длину (в Å , $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$) полипептидной цепи, содержащей 105 аминокислотных остатков, если: а) вся цепь целиком представляет собой α -спираль и б) цепь полностью вытянута. Принять, что в случае а) на один аминокислотный остаток приходится $1,5 \text{ Å}$, а в случае б) – $3,6 \text{ Å}$. *Ответ:* а) $1,57 \cdot 10^2 \text{ Å}$; б) $3,78 \cdot 10^2 \text{ Å}$.

12.8. Вычислить общую длину всех полипептидных цепей одной клетки *E.coli*, содержащей 10^6 молекул белка, каждая из которых имеет молекулярную массу 40 000. Считать при этом, что все белковые молекулы находятся в конфигурации α -спирали, принимая, что средняя молекулярная масса одного аминокислотного остатка – 120, а на один аминокислотный остаток приходится $1,5 \text{ Å}$. *Ответ:* 4,95 см.

Таблица 12.1

Величина pK' ионизованных групп некоторых аминокислот (25 °C)

| Аминокислота | pK'_1 α -COOH | pK'_2 α -NH ₃ ⁺ | pK'_R R-группы |
|-----------------------|------------------------|--|------------------|
| Глицин | 2,34 | 9,60 | |
| Аланин | 2,34 | 9,69 | |
| Лейцин | 2,36 | 9,60 | |
| Серин | 2,21 | 9,15 | |
| Треонин | 2,63 | 10,43 | |
| Глутамин | 2,17 | 9,13 | |
| Аспарагиновая кислота | 2,09 | 9,82 | 3,86 |
| Глутаминовая кислота | 2,19 | 9,67 | 4,25 |
| Гистидин | 1,82 | 9,17 | 6,00 |
| Цистеин | 1,71 | 10,78 | 8,33 |
| Тирозин | 2,20 | 9,11 | 10,07 |
| Лизин | 2,18 | 8,95 | 10,53 |
| Аргинин | 2,17 | 9,04 | 12,48 |

12.9. В клетке *E.coli* имеется около 25 000 рибосом. Если полностью растянуть полипептидные цепи структурных белков этих рибосом, т.е. примерно в 1,5 раза от нормы (см. предыдущую задачу) и соединить их конец в конец, то сколько раз можно было бы обернуть клетку *E.coli* такой цепью? Считать, что диаметр рибосом равен 180 Å, их плотность равна 1,0, а содержание белка в рибосомах составляет 40 %. Считать также, что клетка *E.coli* представляет собой шар диаметром 1 мкм.

Ответ: 17 500 раз.

12.10. Вычислить плотность компактно скрученной молекулы тропоколлагена, которую можно условно считать цилиндром длиной 2800 Å и диаметром 14 Å. Эта молекула состоит из трёх полипептидных цепей, каждая из которых содержит 1 000 аминокислотных остатков, имеющих массу по 120 дальтон. *Ответ:* 1,39 г·см⁻³.

12.11. Диаметр клетки *E.coli*, которую в первом приближении можно рассматривать как цилиндр, составляет 1,0 мкм, а длина – 2,0 мкм. Содержание воды в ней равно 80 %. Рассчитать условное число ионов H⁺ в одной клетке, исходя из предположения, что величина внутриклеточного pH равна 6,4. *Ответ:* 302.

12.12. Полипептидная цепь данного белка на одних участках имеет α -спиральную форму, а на других – β -конфигурацию. Молекулярная масса белка равна 240 000, а длина контура полипептидной цепи составляет $5,06 \cdot 10^{-5}$ см. Рассчитать какую часть молекулы занимают α -спиральные участки, если на них приходится 85 % массы молекулы. *Ответ:* 51 %.

12.13. В табл. 12.2 приведены начальные скорости катализируемой ферментом реакции при различных концентрациях субстрата. Вычислить:

- v_{\max} и K_m методом Лайнуивера-Берка;
- те же величины графически в координатах Эди-Хофсти;
- стандартные отклонения наклонов прямых и отсекаемых на координатных осях отрезков для каждого метода.

Таблица 12.2

Данные для расчета v_{\max} и K_m

| s, моль/л | Y, моль/(л·мин)·10 ³ | s, моль/л | v, моль/(л·мин)·10 ³ |
|----------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| 1,5·10 ⁻³ | 0,210 | 8,0·10 ⁻³ | 0,50 |
| 2,0·10 ⁻³ | 0,250 | 32,0·10 ⁻³ | 0,70 |
| 3,0·10 ⁻³ | 0,319 | 80,0·10 ⁻³ | 0,75 |
| 4,0·10 ⁻³ | 0,390 | | |

12.14. Ферментативная реакция протекает в реакторе периодического действия. Фермент с $K_m=1\cdot 10^{-3}$ М инкубировали с субстратом при начальной концентрации последнего $3\cdot 10^{-5}$ М. Через 2 мин прореагировало 5 % субстрата. Какое количество субстрата будет трансформировано в течение 10, 30 и 60 мин?

12.15. В реакции первого порядка $A \rightarrow B$ концентрация вещества А в начальный момент была равна 0,50 мМ. Спустя 2 секунды она стала равной 0,25 мМ. Какой она станет спустя 5 с? *Ответ:* 0,089 Мм.

12.16. В реакции второго порядка $A + B \rightarrow C$ в начальный момент концентрация вещества А была равна 10,0 мМ, а концентрация вещества В – 8,0 мМ. Спустя 2 с концентрация вещества А стала равной 8,0 мМ, а концентрация вещества В – 6,0 мМ. Каким будет отношение концентраций веществ А и В спустя 6 с?

12.17. Полупериод реакции первого порядка равен 0,3 с; чему равна константа скорости k ? *Ответ:* 2,31 с⁻¹.

12.18. Показать, что для ферментативной реакции величина K_m численно равна концентрации субстрата, при которой скорость реакции вдвое меньше максимальной.

12.19. К раствору чистого фермента, содержащего 1,0 мг в 1 мл раствора, добавили $AgNO_3$ в количестве, как раз достаточном для полной инактивации фермента. Для этого потребовалось 0,342 мкМ $AgNO_3$. Вычислите минимальную молекулярную массу фермента в дальтонах.

Ответ: 2920000 дальтон.

Глава 13

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВ

Экологические проблемы производств возникают по мере все более интенсивного использования человеком различных химических веществ, которые либо применяются в опасных концентрациях, либо образуются в производственных циклах и представляют опасность для окружающей среды.

Обычно рассматривают последствия загрязнений воздушной среды, воды и почвы – соответственно атмосферы, гидросферы и литосферы.

§ 13.1 Загрязнение воздушного бассейна

Предельно допустимой концентрацией вредных веществ (ПДК) в воздухе рабочей зоны является такая концентрация, которая при ежедневной (кроме выходных дней) работе в течение 8 часов или при другой продолжительности, но не более 41 часа в неделю, в течение всего рабочего стажа не может вызывать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья, обнаруживаемых современными методами исследований в процессе работы или в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений.

Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны являются максимально разовыми. При нормировании учитывают влияние вредного вещества не только на организм человека, но и на окружающую среду. Нормирование запыленности воздушной среды производят по двум показателям: *максимально разовой и среднесуточной ПДК.*

Максимальная разовая ПДК – основная характеристика опасности вредного вещества. Она устанавливается с целью предупреждения рефлекторных реакций у человека при кратковременном воздействии атмосферных примесей. *Среднесуточная ПДК* устанавливается для предупреждения общетоксического, канцерогенного и другого влияния вещества на организм человека.

Для населенных мест ПДК вредных веществ в атмосферном воздухе должны быть примерно в 100 раз ниже, чем ПДК для производственных помещений, где человек находится ограниченное время.

Пыль – вид аэрозоля, дисперсная система, состоящая из мелких твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии в газовой среде. В большинстве случаев образуется в результате диспергирования твердых тел и включает частицы различных размеров в пределах 10^{-7} – 10^{-4} м.

По дисперсности различают пыль: крупнодисперсную с частицами размером более 10 мкм; среднедисперсную, с частицами размером от 10 до 5 мкм; мелкодисперсную, с частицами размером менее 5 мкм. Мелкодисперсная пыль почти не оседает и быстро рассеивается в окружающей среде. По характеру воздействия на организм человека пыль делится на: токсичную, т.е. способную вызывать соматические заболевания и смерть (пыль свинца, хрома, бериллия и др.); раздражающего действия, т.е. вызывающую при контакте с биологическими тканями воспалительную реакцию (пыль стекловолокна, слюды, древесные опилки и др.); фиброгенного действия, при попадании в легкие вызывающую разрастание соединительной ткани, нарушающее нормальное строение и функции легких. По природе происхождения различают пыль: органическую (животную, растительную, искусственную); неорганическую (металлическую и минеральную); смешанную. По способу образования различают: аэрозоль дезинтеграции, т.е. образующуюся при механическом измельчении материалов; аэрозоль конденсации, т.е. образующуюся при испарении с последующей конденсацией в воздухе.

Наибольшей интенсивностью выделения пылевых частиц в процессе перерабатывающего производства обладает технологическое оборудование различных участков, например, литейных цехов (1 т металла – от 2,5 до 22 кг). На участке шлифования металлов, заточки инструмента и абразивной обработки изделий массовая концентрация пыли в воздухе колеблется от 0,1 до 1,5 г/м³. При расходе 1 кг электродов в процессе ручной дуговой сварки сталей образуется до 40 г пыли, а в процессе сварки и наплавки чугунов от 13 до 45 г пыли, содержащей ванадий, никель, медь и их окислы. Серьезную опасность с точки зрения запыленности представляют собой обычные операции по пересыпанию твердых веществ из одной ёмкости в другую ёмкость или тару.

На организм человека пыль оказывает прямое и косвенное действие. Прямое действие может быть причиной атрофических, гипертрофических, нагноительных, язвенных и других изменений слизистых оболочек, бронхов, легочной ткани, кожи, приводящих к катару верхних дыхательных путей, изъязвлению носовой перегородки, бронхиту, пневмонии, пневмоконкозу, конъюнктивиту, дерматиту и другим заболеваниям. Длительное вдыхание пыли, проникающей в легкие, приводит к развитию пневмокониозов. Некоторые виды пыли (свинцовой, мышьяковой, марганцевой и др.) вызывают отравления. От химического состава пыли зависит ее биологическая активность, т.е. способность оказывать на организм человека раздражающее или токсическое действие. Токсическая пыль свинца, ртути, мышьяка способна вызвать хронические и острые отравления организма.

Нормирование запыленности воздуха. Нормирование производится в соответствии с ССБТ ГОСТ 12.1.005-88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны», где приводится перечень предельно допустимых концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны в зависимости от класса опасности вещества. По степени воздействия на организм ССБТ ГОСТ 12.1.007-81 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности», вредные вещества подразделяет на четыре класса опасности: 1-й – вещества чрезвычайно опасные; 2-й – вещества высокоопасные; 3-й – вещества умеренно опасные; 4-й – вещества малоопасные. Класс опасности вредных веществ и их ПДК связаны следующим образом (см. табл.13.1).

Таблица 13.1

Вредные вещества и их ПДК

| Наименование показателя | Норма для класса опасности | | | |
|---|----------------------------|-----------|------------|------------|
| | 1-й | 2-й | 3-й | 4-й |
| Предельно допустимая концентрация (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, мг/м ³ | Менее 0,1 | 0,1...1,0 | 1,1...10,0 | Более 10,0 |

Запыленность воздушной среды нормируют в рабочей зоне, приземном слое атмосферы, вентиляционных и технологических выбросах и приточном воздухе. Нормирование содержания пыли в воздухе рабочей зоны производится по предельно допустимой концентрации (ПДК) мг/м³. При одновременном содержании в воздухе нескольких вредных веществ с концентрациями C_1, C_2, \dots, C_n , обладающими однонаправленными действиями, должно выполняться условие

$$\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} + \dots + \frac{C_n}{\text{ПДК}_n} \leq 1$$

К вредным веществам относятся вредные вещества, близкие по химическому строению и характеру биологического воздействия на организм человека. Если в воздухе содержатся вредные вещества, не обладающие однонаправленным действием, концентрация каждого из них не должна превышать ПДК.

Методы измерения запыленности воздуха. Методы измерения запыленности воздуха делятся на две группы: основанные на предварительном осаждении частиц пыли и исследовании осадка (весовой, пьезоэлектрический, денситометрический); без предварительного осаждения (акустический, электрический, оптический). Основным преимуществом методов первой группы является возможность измерения массовой концентрации

пыли. К недостаткам следует отнести низкую чувствительность, большую трудоемкость и циклический характер измерения. Преимуществами методов второй группы являются: возможность непосредственных измерений в самом пылегазовом потоке, высокая чувствительность, возможность полной автоматизации процесса измерений.

§ 13.2. Загрязнение водного бассейна

Загрязнение гидросферы различными химическими веществами требует постоянного решения важнейшей задачи – получении питьевой воды, т.е. воды не содержащей вредных примесей выше установленных пределов.

Питьевая вода – вода, безопасная в химическом и бактериологическом отношении и не имеющая отрицательных органолептических характеристик.

Система современного городского водоснабжения использует следующие источники табл. 13.2.

Таблица 13.2

Источники для получения питьевой воды

| Вид и наименование источника | Толщина естественного фильтрующего слоя | Вид обработки | Орган контроля |
|--|--|---|----------------|
| Наземные источники: река, озеро | 0 | Отстой, фильтрация, химическая, биологическая очистка | СЭС |
| Глубокие подземные источники: родники, артезианские скважины | От 40...95 м до километра и более | Без обработки, иногда хлорирование | СЭС |
| Неглубокие подземные источники: колодцы, непромышленные скважины | От нескольких метров до нескольких десятков метров | Обрабатывается и контролируется потребителем | |

Коагулянты – вещества, превращающие органические белковые соединения в нерастворимые формы. *Флокулянты* – вещества, соединяющие взвешенные частицы в хлопья. *Диоксины* – группа оксидов циклических диэтиленов. Известны как самые опасные и массовые загрязнители с началом «эры полиэтилена» – началом массового производства пластиковой

тары и упаковки. *Фенолы* – органические соединения ароматического ряда, самый известный из которых – карболовая кислота, применяемая в производстве синтетических смол, красителей, взрывчатых веществ, в процессе деревообработки и для дезинфекции.

Примерный цикл обработки поверхностных вод для нужд питьевого водоснабжения приведен ниже.



Речная вода несет большое количество механических примесей, поэтому первичная обработка – отстой и фильтрация. Затем проводится первичная химическая обработка по осветлению путем введения коагулянта (1% раствор сернокислого глинозема шестиводного $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и флокулянтов – полиакриламидов. В результате происходит образование крупных, быстрооседающих хлопьев из речной флоры и органических веществ, а также биологических загрязнений. В качестве коагулянта могут быть применены также соли железа – шестиводный хлорид или сульфат. Во избежание избыточного введения с этими реактивами железа, алюминия или полиакриламидов проводится проба на их остаточное количество.

Следующий этап – обеззараживание вод хлором, улучшающее бактериологические показатели. Хлорирование производится добавлением к воде хлорной извести $\text{CaCl}(\text{OCl})$ в количествах от 5 до 15 мг на литр, с учетом бактериологической обстановки. При обеззараживании воды хлор затрачивается на окисление бактерий, органических и минеральных веществ, часть его поглощается также взвешенными частицами, не удаленными предыдущей обработкой. Все эти формы связывания хлора называются *хлоропоглощаемостью воды*. Эта величина устанавливается экспериментально и зависит как от сезона, так и от метеоусловий.

Хлорирование проводится так, чтобы количество хлора в воде не превышало хлоропоглощаемость более, чем на 0,3–0,5 мг/л, иначе вода приобретает такой вкус и запах, что становится непригодной для питья. Количество остаточного хлора 0,3 мг/л не ухудшает вкуса воды и не вредно для здоровья человека, а лишь свидетельствует о полноте дезинфекции воды. Однако последние исследования экологов и диетологов предостерегают от немедленного нагрева хлорированной водопроводной воды, предназначенной для питья и приготовления пищи, так как остаточный хлор

при нагреве активизируется и способен образовать, например, с фенолами новые вещества, токсичность которых в 100–200 раз выше исходных хлора и фенола – ПХДД и ПХБФ. Полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны не просто нарушают деятельность живого организма, они обладают высокой химической стойкостью и способны накапливаться в тканях различных органов, вызывая злокачественные опухоли и разрушая генетический код человека, провоцируют такие мутации, отдаленные последствия которых трудно предвидеть.

Следует отметить, что при хлорировании полной стерилизации воды не происходит. В ней остаются отдельные хлоррезистентные особи различных болезнетворных бактерий, сохраняющие жизнеспособность и быстро размножающиеся в благоприятных температурных условиях. Озон действует быстрее хлора в 10–15 раз. Но из-за плохой растворимости для ведения озонирования нужна другая система подачи и распределения реагентов (замена оборудования). Серебро дает лучший результат даже при сокращенной 6-часовой обработке и низкой концентрации на уровне $2 \cdot 10^{-11}$ г-ион/л.

Можно предложить и другие методы обработки воды для городского водопровода. Например, ввести дополнительные фильтры, отделяющие растворенную органику. Это уменьшит вероятность образования диоксиновых производных. Возможно, в отдаленном будущем, будет заменено и хлорирование на другие способы обеззараживания воды. В некоторых странах действуют методы озонирования или серебрения воды, неприемлемые для нашей металлической системы городского водоснабжения, нередко эксплуатирующейся с превышением допустимых сроков.

Перспективны методы электрофизического воздействия, например, бактерицидное облучение, где источником ультрафиолетовых лучей служат ртутно-кварцевые или ртутно-аргоновые лампы с очень низким давлением паров ртути. Длина волны ультрафиолетового излучения – от 200 до 300 нм, максимум бактерицидного воздействия приходится на 250 нм. Слабый результат получают лишь при повышенной мутности воды из-за непродуктивного рассеяния мощности источника. Можно обрабатывать воду в электрофизическом поле. Живая клетка (бактерии), помещенная в электрическое поле, будет испытывать электрическое напряжение на границе цитоплазмы мембраны из-за разницы электропроводности воды и клеточной жидкости. Возникающие электростатические силы разрывают стенки клетки при определенных параметрах поля и микроорганизм гибнет.

Последние исследования экологов и диетологов утверждают, что именно при немедленном нагреве хлорированной и только что отобранной из системы водоснабжения воды и образуется основная масса опасных соединений, так как при нагреве остаточный хлор активизируется и вступает в реакцию с растворенной в воде органикой. А ведь опасность продуктов

такой реакции в 100–200 раз выше исходных реагентов. Экологи предлагают употреблять в пищу только воду, отстоянную в течение суток после ее отбора из городского водопровода. Такой простой и не требующий никаких затрат метод оказывается весьма эффективным, так как за 24 ч остаточный хлор почти полностью исчезает из воды, а новые микроорганизмы, против которых он был применен, еще не заняли его пространство. При нагреве такой воды опасность образования ПХДД и ПХБФ падает в 1000–2000 раз.

Питьевые воды получают из поверхностных и подземных вод. Воды, пригодные по своему качеству для хозяйственно-питьевого водоснабжения, объединяют в понятие «питьевая вода». В понятие «питьевая вода» входит несколько видов вод: водопроводная, межпластовая напорная и безнапорная, колодезная. Исходя из основных требований, предъявляемых к качеству питьевой воды, данные лабораторного анализа делят на три группы показателей, характеризующих органолептические свойства, химический состав и эпидемиологическую безопасность.

Вода питьевая – вода, качество которой пригодно для питья по ГОСТ 2874-73. *Вода межпластовая* – подземные воды, залегающие между водоупорными породами, СТ СЭВ 2086-80. *Вода безнапорная подземная* – подземные воды, имеющие свободную поверхность, давление на которой равно атмосферному, СТ СЭВ 2086-80. *Вода напорная* – подземные воды, поверхность которых находится под давлением выше атмосферного. *Вода артезианская* – напорные подземные воды, самоизливающиеся при вскрытии, СТ СЭВ 2086-80.

Органолептические показатели воды. Показатели, обеспечивающие благоприятные органолептические свойства воды, включают нормативы для веществ: встречающихся в природных водах; добавляемых к воде в процессе обработки в виде реагентов; появляющихся в результате промышленного, сельскохозяйственного и бытового загрязнений источников водоснабжения.

Концентрации химических веществ, влияющих на органолептические свойства воды, встречающихся в природных водах или добавляемых к воде в процессе ее обработки, не должны превышать нормативов, указанных в табл. 13.3.

Запах. Вода, запахи которой не превышают 2 баллов, называется водой без запаха. Балльность определяется по шкале ГОСТ 2874 - 82.

Гигиеническое значение запахов воды состоит в том, что: при интенсивности свыше 2 баллов ограничивается водопотребление; запахи и привкусы указывают на загрязнение промстоками; естественные запахи выше 2 баллов свидетельствуют о биологическом загрязнении выделениями си-не-зеленых водорослей.

Нормативы на некоторые показатели воды

| Наименование показателя | Норматив | Метод испытания |
|--|----------|---|
| Водородный показатель, рН | 6,0–9,0 | Измеряется на рН-метре любой модели со стеклянным электродом с погрешностью измерений не превышающей 0,1 рН |
| Железо(Fe^{2+}), мг/дм ³ , не более | 0,3 | По ГОСТ 4011 |
| Жесткость общая, моль/м ³ , не более | 7,0 | По ГОСТ 4151 |
| Марганец (Mn^{2+}), мг/дм ³ , не более | 0,1 | По ГОСТ 4974 |
| Медь (Cu^{2+}), мг/дм ³ , не более | 1,0 | По ГОСТ 4388 |
| Полифосфаты ост. (PO_4^{3-}), мг/дм ³ , не более | 3,5 | По ГОСТ 18309 |
| Сульфаты (SO_4^{2-}), мг/дм ³ , не более | 500 | По ГОСТ 4389 |
| Сухой остаток, мг/дм ³ , не более | 1000 | По ГОСТ 18164 |
| Хлориды (Cl^-), мг/дм ³ , не более | 350 | По ГОСТ 4245 |
| Цинк (Zn^{2+}), мг/дм ³ , не более | 5,0 | По ГОСТ 18293 |

Вкусы и привкусы. Вода, привкусы которой не превышают 2 баллов по шкале ГОСТ 2874-82, называется водой без привкуса. Определение вкуса производится в заведомо безопасной воде при 20 °С. Воду набирают в рот малыми порциями, не проглатывая. Отмечают наличие вкуса (солёный, горький, кислый, сладкий) и привкуса (щелочной, железистый, металлический, вяжущий и т.д.) и их интенсивность в баллах по шкале ГОСТа аналогично определению интенсивности запаха. Гигиеническое значение вкуса и привкусов воды такое же, как и у запаха: они служат индикатором загрязнения.

Мутность. Это природное свойство воды, обусловленное наличием в ней взвешенных частиц минерального или органического происхождения. Гигиеническое значение мутности: при прозрачности менее 300 мм ограничивается водопотребление, уменьшение прозрачности природных вод свидетельствует об их загрязнении. Прозрачность воды контролирует процесс осветления в очистных сооружениях.

Цветность. Это природное качество обусловлено наличием в воде как взвешенных, так и растворенных гуминовых веществ, придающих воде цвет от желтоватого до коричневого. Гуминовые вещества, продукт раз-

рушения органических веществ в почве, поступают в воды открытых водоемов с грунтовыми водами и атмосферными осадками, поэтому цветность увеличивается во время ливней и паводков.

Цветность питьевой воды не должна превышать 20 градусов, что соответствует определению «практически бесцветная». Безукоризненные по своему качеству воды глубоких подземных источников имеют цветность ниже 5 градусов и литературный эпитет «хрустальных».

Гигиеническое значение цветности состоит в том, что: при цветности выше 35 градусов ограничивается водопотребление; большие значения цветности говорят о загрязнении источника; цветность – показатель эффективности осветления водопроводной воды.

Цветность растворов и природных вод определяется как визуально (органолептически) так и при помощи фотоколориметра – прибора, измеряющего оптическую плотность растворов. Оптическая плотность окрашенного раствора прямо пропорциональна концентрации вещества в растворе.

§ 13.3. Решение типовых задач

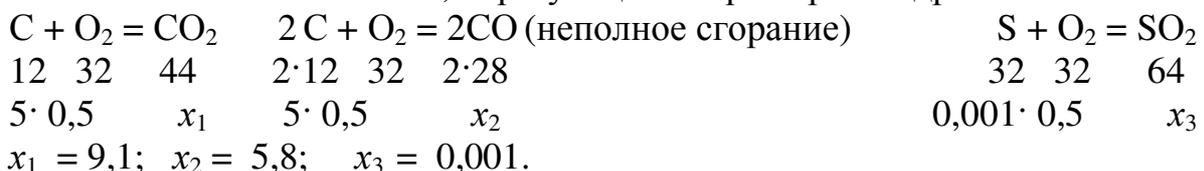
Задача 13.1. Определить, какое количество фторидных анионов может попасть в грунтовые воды, в случае полного гниения древесных отходов, если известно, что использовали консервант – фторид натрия в количестве 0,1 % к массе древесины?

Решение. Фторид натрия NaF содержит $19/(23+19) \cdot 100 = 45,2\%$ фтора. На каждую тонну древесины добавлено 0,1 % консерванта или 1 кг NaF, что соответствует 452 г фторидных анионов.

Таким образом, с каждой тонны обработанной консервантом древесины в гидросферу может попасть 452 г ионов F^- . Учитывая, что ПДК фтора для питьевой воды составляет 0,7 – 1,5 мг/л, это означает, что по крайней мере от 301 до 645 м³ воды будут содержать повышенное количество фтора и эта вода не может быть использована человеком в качестве питьевой.

Задача 13.2. Горит лес. Сколько вредных газов может образоваться в результате?

Решение. Плотность древесины равна 0,5–0,7 г/см³. В среднем с одного квадратного метра площади леса можно получить до 5 т горючей древесной массы. Приняв, что половина химического состава древесины может составлять углерод и до 0,1 % – сера, можно рассчитать количество основных токсичных газов, образующихся при горении древесины:



Таким образом, с 1 м^2 площади леса при горении может образоваться до 9 т углекислого газа или до 6 т угарного газа и 1 кг диоксида серы. Приняв во внимание ПДК для указанных газов, составляющие соответственно: 30 мг/м^3 ; $0,03 \text{ мг/л}$ и 10 мг/м^3 можно рассчитать, какое количество воздуха будет содержать вредные окислы в концентрациях, превышающих их ПДК.

Задача 13.3. Определить, какое количество формальдегида попадет в сточные воды, если остаточное содержание $\text{СН}_2=\text{О}$ в фенолформальдегидной смоле, применяемой для пропитки древесных плит составляет 0,5 % к массе древесины, а 10 т продукции в результате неправильного хранения подверглись интенсивной дождевой обработке и вода поступила в водоем $100 \times 100 \times 3 \text{ м}$ вместимостью 30000 куб. м.

Р е ш е н и е. 10 т пропитанной фенолформальдегидной смолой продукции содержат до $(0,5/100) \times 10000 = 50 \text{ кг}$ формальдегида, который по условиям задачи оказался смытым в водоем. В этом случае концентрация формальдегида составит $50000 \text{ г}/30000 \text{ куб. м} = 1667 \text{ г/м}^3 = 1667 \text{ мг/дм}^3$ (ПДК формальдегида в воде – $0,9 \text{ мг/л}$).

Ответ: В результате попадания 50 кг фенола в указанный водоем, концентрация вредного вещества в нем почти в 1800 раз превысит ПДК и эта вода не сможет быть использована человеком.

Задача 13.4. При обработке древесины 1 т раствором серной кислоты (в массовом соотношении 1:5) при $98 \text{ }^\circ\text{С}$ в течение 3 ч с целью гидролиза древесной целлюлозы в сахара из 1 т древесной щепы получено около 100 кг глюкозы. Определить, какое количество кислоты может попасть в сточные воды.

Р е ш е н и е. Поскольку соотношение древесина : кислота = 1:5 то на 1 т сырья израсходовано 5 т 1 н. раствора кислоты ($49 \text{ г H}_2\text{SO}_4$ в 1 л раствора, пл. = $1,032 \text{ г/мл}$), или в пересчете на 100 %-ную кислоту это составляет около 250 кг. (ПДК сульфата в воде – 500 мг/л). Защита от сульфатов в данном случае может быть выполнена либо нейтрализацией с добавлением вещества, осаждающего сульфат, например, соль кальция с последующим отделением осадка гипса, либо разбавлением водой до безопасной концентрации SO_4^{2-} . В этом случае для разбавления 250 кг серной кислоты потребуется 500000 л воды.

Ответ: В результате попадания 250 кг серной кислоты в сточные воды, концентрация опасных сульфатов становится выше ПДК, и она может быть уменьшена разбавлением, но в этом случае потребуется 500 м^3 чистой воды.

Задача 13.5. Рассчитать теплотворную способность биотоплива в сравнении с другими органическими веществами.

Р е ш е н и е. Биотопливом из возобновляемых источников, наиболее близким по своим физико-химическим свойствам к обычному углеводородному (дизельному) топливу, является смесь метиловых эфиров жирных

кислот, полученных из рапсового масла (МЭРМ). Для этого из семян рапса (технические сорта с высоким содержанием эруковой кислоты 40 – 60 %) с 1 га посевов (в среднем 3 т), извлекают около 1 т масла. Затем масло подвергается этерификации, в результате чего получается около 600 кг МЭРМ.

Для оценки энергетики биотоплива применяют разные показатели. Важнейшим является теплота сгорания, под которой понимается количество выделившейся теплоты при сгорании 1 моль вещества до образования полных оксидов (CO_2 и H_2O). Теоретически, теплота сгорания может быть рассчитана по формуле: $\Delta H_{\text{сгор}} = -(204,2n + 44,4m + \sum x)$, кДж/моль, где n – число атомов кислорода, необходимых для полного сгорания вещества, m – число моль образовавшейся воды, x – поправка, учитывающая наличие в молекуле вещества различных химических связей и функциональных групп. Расчеты, выполненные для основной жирной кислоты – стеариновой, входящей в состав жиров и масел по реакции $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + 26\text{O}_2 = 17\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$, $n = 52$, $m = 18$, $x = 0$ [$\text{R}-\text{COOH}$, для одинарной связи $x = 0$] дают: $\Delta H_{\text{сгор}} = -(204,2n + 44,4m + \sum x) = -(204,2 \cdot 52 + 44,4 \cdot 18) = -11417$ кДж/моль. По справочнику термодинамических величин величина стандартной теплоты сгорания (энтальпия при 298 К) равна: $\Delta H^{\circ}_{298\text{сгор}} \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} = -11274,6$ кДж/моль.

Аналогичные расчеты, выполненные для известных видов сырья показывают: а) для метанола: $\text{CH}_3\text{OH} + 1,5\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $n = 3$, $m = 2$, $x = 50,2$ [$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$], $\Delta H_{\text{сгор}} = -(204,2n + 44,4m + \sum x) = -(204,2 \cdot 3 + 44,4 \cdot 2 + 50,2) = -751,6$ кДж/моль (по справочнику $\Delta H^{\circ}_{298\text{сгор}} \text{CH}_3\text{OH} = -726$ кДж/моль); б) для этанола: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, $n = 6$, $m = 3$, $x = 50,2$ [$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$ для одинарной связи $x = 0$], $\Delta H_{\text{сгор}} = -(204,2n + 44,4m + \sum x) = -(204,2 \cdot 6 + 44,4 \cdot 3 + 50,2) = -1408$ кДж/моль (по справочнику $\Delta H^{\circ}_{298\text{сгор}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = -1366$ кДж/моль).

В результате технической этерификации жирных кислот метанолом в жирах и маслах образуются метиловые эфиры этих кислот. Расчет теплоты сгорания для метилстеарата показывает: $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOCH}_3 + 27,5\text{O}_2 = 19\text{CO}_2 + 19\text{H}_2\text{O}$, $n = 55$, $m = 19$, $x = 138,1$ (для одинарной связи $x = 0$) + (для кетогруппы $-\text{C}(\text{O})-$ $x = 50,2$) + (для простого эфира $\text{O}-\text{CH}_3$ $x = 87,9$), $\Delta H_{\text{сгор}} = -(204,2n + 44,4m + \sum x) = -(204,2 \cdot 55 + 44,4 \cdot 19 + 138,1) = -12212,7$ кДж/моль. Такая высокая теплота сгорания делает виды биотоплива на основе метиловых эфиров жирных кислот достаточно привлекательными, тем более, что для, например, традиционно применяемого природного газа, энтальпия сгорания равна $\Delta H^{\circ}_{298\text{сгор}} \text{CH}_4 = -890$ кДж/моль.

§ 13.4. Контрольные задачи

13.1. Сколько сульфита натрия поступает в сточные воды при варке 1 т целлюлозы?

13.2. При обработке древесины 1 %-ным лаком на основе нитроцеллюлозы и ацетона 100 кг лака попало в окружающую среду. Какова будет концентрация ацетона в воздухе цеха размером $20 \times 20 \times 5 \text{ м}^3$?

13.3. При обработке фанеры для придания ей огнестойкости 10 %-ным раствором карбоната аммония (1 часть раствора на 1 часть древесины) при нагреве половина соли разложилось с образованием аммиака и углекислого газа. Рассчитать количества аммиака в воздухе цеха размером $10 \times 10 \times 3 \text{ м}^3$ и сравнить результат с ПДК.

13.4. Определить, какое количество фторида может попасть в грунтовые воды в случае полного вымывания консерванта из древесины, если известно, что использовали консервант – фторид в количестве 0,1 % к массе древесины?

13.5. Производство 10 т бумаги может привести к появлению 20–80 т отходов, включая лигнин, обрезки самой бумаги и пульпу. Сколько лигнина может попасть в сточные воды, если его массовая доля в сырье 20 %, а содержание сухих веществ в 80 т жидких отходов составляет 2 %?

13.6. Один из способов отбеливания бумажной целлюлозы заключается в обработке 5 %-ным раствором перманганата калия с последующим обесцвечиванием 5 %-ным раствором щавелевой кислоты. Обработывали 10 кг бумажной массы и для этого использовали 100 кг 5 %-ного KMnO_4 . Суммарный объем стоков производства составил 7 т. Будет ли превышение ПДК по марганцу воде?

13.7. При хлорировании воды 1 кг жидкого хлора растворили в 1000 т воды. Будет ли вода по содержанию хлора соответствовать категории «питьевая»?

13.8. При обеззараживании воды 1 кг озона растворили в 1000 т воды. Будет ли вода соответствовать категории «питьевая»?

13.9. Соль из мешка (50 кг) попала в стоки предприятия, объем которых составил 100 т воды. Будет ли вода по содержанию хлорида натрия соответствовать категории «питьевая»?

13.10. Для получения 1 т целлюлозы было использовано 10 т 10 %-ного сульфида натрия, который в дальнейшем превратился в сероводород. Рассчитать концентрацию H_2S в воздухе цеха $50 \times 50 \times 5 \text{ м}$.

13.11. Зная химический состав древесины, рассчитать количество лигнина, образующегося при сульфатной варке целлюлозы. Какова его концентрация в сточных водах?

13.12. Зная содержание лигнина в различных природных объектах (табл. 13.4), оценить их экологическую опасность при биохимической переработке в этанол.

Таблица 13.4

Содержание целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина в остатках сельскохозяйственных культур и отходов

| Лигноцеллюлозные материалы | Целлюлоза, % | Гемицеллюлоза, % | Лигнин, % |
|--------------------------------------|--------------|------------------------|------------------------|
| Стебли лиственных деревьев | 40 – 55 | 24 – 40 | 18 – 25 |
| Стебли хвойных деревьев | 45 – 50 | 25 – 35 | 25 – 35 |
| Скорлупа орехов | 25 – 30 | 25 – 30 | 30 – 40 |
| Кукурузные початки | 45 | 35 | 15 |
| Травы | 25 – 40 | 35 – 50 | 10 – 30 |
| Бумага | 85 – 99 | 0 | 0 – 15 |
| Пшеничная солома | 30 | 50 | 15 |
| Отсортированный мусор | 60 | 20 | 20 |
| Листья | 15 – 20 | 80 – 85 | 0 |
| Очесы хлопка | 80 – 85 | 5 – 20 | 0 |
| Газеты | 40 – 55 | 25 – 40 | 18 – 30 |
| Отходы бумаги из химических пульп | 60 – 70 | 10 – 20 | 5 – 10 |
| Первичные твердые отходы сточных вод | 8 – 15 | Содержание не известно | 24 – 29 |
| Отходы свиноводства | 6,0 | 28 | Содержание не известно |
| Твердый навоз скота | 1,6 – 4,7 | 1,4 – 3,3 | 2,7 – 5,7 |
| Водоросли | 25 | 35,7 | 6,4 |
| Скошенная трава | 45 | 31,4 | 12,0 |

13.13. При пиролизе 1 кг отходов древесины образовалась газовая смесь, содержащая 5 г/м^3 сероводорода. Рассчитать, будет ли превышение ПДК по сероводороду в воздухе цеха размером $10 \times 20 \times 4 \text{ м}$ в случае переработки 1 т отходов при неработающей вентиляции.

13.14. При пиролизе 1 кг органических отходов образовалась жидкая фракция, содержащая 1 % фенола. Рассчитать опасность превышения ПДК по фенолу, в случае, если 1 бочка (200 кг) жидкой фракции попадет в заводской водоем вместимостью 100000 м^3 оборотной воды.

13.15. При обработке древесины мочевино-формальдегидной смолой получено 100 кг изделий с остаточным содержанием свободного формальдегида 0,1 % по массе. Приняв скорость испарения формальдегида равной 1 мг/ч , определить время хранения изделий (сравнить с ПДК), которое позволит их безопасно использовать для отделки помещения объемом 100 м^3 .

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

А

АБСОЛЮТНАЯ ТЕМПЕРАТУРА, (термодинамическая температура), температура T , отсчитываемая от абсолютного нуля. Понятие абсолютной температуры было введено У. Томсоном (Кельвином), в связи с чем шкалу абсолютной температуры называют шкалой Кельвина или термодинамической температурной шкалой. Единица абсолютной температуры – кельвин (К). $1 \text{ К} = 1 \text{ }^\circ\text{С}$. Значения абсолютной температуры связаны с температурой по Цельсия шкале ($t \text{ }^\circ\text{С}$) соотношением $t = T - 273,15 \text{ К}$.

АВОГАДРО (Avogadro) Амедео (1776-1856), итальянский физик и химик. В 1811 выдвинул молекулярную гипотезу строения вещества, установил один из газовых законов, названный его именем.

АВОГАДРО ЗАКОН, в равных объемах идеальных газов при одинаковых давлении и температуре содержится одинаковое число молекул; открыт А. Авогадро в 1811.

АВОГАДРО ПОСТОЯННАЯ (обозначается N_A), число молекул или атомов в 1 моле вещества, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$; название в честь А. Авогадро.

АВТОЛИЗ (от авто ... и греч. lysis – разложение, распад), саморастворение тканей и клеток под действием их собственных гидролитических ферментов. Происходит в организме при ряде физиологических процессов (метаморфоз, автотомия и др.), в очагах омертвения, а также при разложении трупов. Автолиз микроорганизмов наблюдается при старении микробной культуры, повреждении клеток различными агентами.

АДИПИНОВАЯ КИСЛОТА, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, бесцветные кристаллы, $t_{\text{пл}} 153 \text{ }^\circ\text{С}$. Сырье в производстве полиамидов, пластификаторов, смазочных масел.

АДСОРБЦИЯ (от лат. ad – на, при и sorbeo – поглощаю), поглощение газов, паров или жидкостей поверхностным слоем твердого тела (адсорбента) или жидкости. Адсорбенты обычно имеют большую удельную поверхность – до нескольких сотен $\text{м}^2/\text{г}$. Физическая адсорбция – результат действия дисперсионных или электростатических сил. Если адсорбция сопровождается химической реакцией поглощаемого вещества с адсорбентом, то она называется хемосорбцией. В промышленности адсорбцию осуществляют в специальных аппаратах – адсорберах; применяют для осушки газов, очистки органических жидкостей и воды, улавливания ценных или вредных отходов производства.

АЗЕОТРОПНАЯ СМЕСЬ (от а – отрицательная приставка, zeo – киплю и trope – поворот, изменение), жидкая смесь, которая при данном давлении не разделяется на компоненты путем перегонки. Например, 96 %-ный водный раствор этилового спирта (спирт-ректификат) перегонкой при нормальном давлении нельзя разделить на абсолютный спирт (100 %-ный) и воду.

АЗОТ (лат. Nitrogenium), N, химический элемент V группы периодической системы, атомный номер 7, атомная масса 14,0067. Название от греческой α – отрицательная приставка и $\zeta\omicron\epsilon$ – жизнь (не поддерживает дыхания и горения). Свободный азот состоит из 2-атомных молекул (N_2); газ без цвета и запаха; плотность 1,25 г/л, $t_{пл} = 210$ °С, $t_{кип} = 195,8$ °С. Химически весьма инертен, однако реагирует с комплексными соединениями переходных металлов. Основной компонент воздуха (78,09% объема), разделением которого получают промышленный азот (более 3/4 идет на синтез аммиака). Применяется как инертная среда для многих технологических процессов; жидкий азот – хладагентный азот – один из основных биогенных элементов, входящий в состав белков и нуклеиновых кислот.

АЗОТА ОКСИДЫ: гемиоксид N_2O и монооксид NO (бесцветные газы), сесквиоксид N_2O_3 (синяя жидкость), диоксид NO_2 (бурый газ, при обычных условиях смесь NO_2 и его димера N_2O_4), оксид N_2O_5 (бесцветные кристаллы). N_2O и NO – несолеобразующие оксиды, N_2O_3 с водой дает азотистую кислоту, N_2O_5 – азотную, NO_2 – их смесь. Все оксиды азота физиологически активны. N_2O – средство для наркоза ("веселящий газ"), NO и NO_2 – промежуточные продукты в производстве азотной кислоты, NO_2 – окислитель в жидком ракетном топливе, нитрующий агент.

АЗОТИРОВАНИЕ, насыщение азотом поверхности металлических изделий (главным образом стальных и титановых) для повышения твердости, износостойкости, предела усталости, коррозионной стойкости.

АЗОТИСТЫЕ ИПРИТЫ, группа органических веществ общей формулы $RN(CH_2CH_2Cl)_2$, где R – CH_3 , C_2H_5 , CH_2CH_2Cl ; по общедовитому и сильному кожно-нарывному действию аналогичны иприту. Некоторые производные азотистых ипритов, подавляющие клеточное деление, применяют как противоопухолевые препараты.

АЗОТНАЯ КИСЛОТА, HNO_3 , бесцветная жидкость с резким удушливым запахом; плотность 1,513 г/см³, $t_{пл} = 41,59$ °С, $t_{кип} = 82,6$ °С. С водой смешивается во всех отношениях. В промышленности получают каталитическим окислением аммиака. Применяют для получения удобрений, нитратов целлюлозы, красителей, серной кислоты, для травления металлов и полупроводниковых материалов, как окислитель ракетного топлива, компонент «нитрующей смеси» (с серной кислотой). Соли и эфиры азотной кислоты – нитраты.

АЗОТНЫЕ УДОБРЕНИЯ, минеральные вещества, содержащие азот и используемые как источник азотного питания растений. Азотные удобрения подразделяют на аммиачные (аммония сульфат, хлористый аммоний и др.), аммиачно-нитратные (аммиачная селитра и др.), нитратные (натриевая селитра, кальциевая селитра и калиевая селитра) и амидные (мочевина и др.). Азотные удобрения эффективны на разных почвах под различные сельскохозяйственные культуры, особенно в Нечерноземной зоне и в районах орошаемого земледелия. Неправильное применение азотных удобрений

способствует накоплению избыточного количества нитратов в сельскохозяйственной продукции (плодах, овощах).

АКТИНИЙ (лат. Actinium), Ac, химический элемент III группы периодической системы, атомный номер 89, атомная масса 227,0278. Радиоактивен, наиболее устойчивый изотоп ^{227}Ac (период полураспада 21,8 года). Название от греческого aktis – луч. Серебристо-белый металл, $t_{\text{пл}}$ ок. 1050 °С. Встречается в природе в рудах урана и тория. Смесь ^{227}Ac и ^9Be – источник нейтронов.

АКТИНОИДЫ (актиниды), семейство из 14 химических радиоактивных элементов (металлов), атомные номера 90 – 103. Относятся к III группе периодической системы, в которой следуют за актинием. Близки по строению электронных оболочек атомов и химическим свойствам. Все изотопы актиноидов радиоактивны; большинство из них получено искусственно в результате ядерных реакций. Актиниоды, расположенные после урана, относят к трансурановым элементам.

АЛМАЗ, минерал, одна из кристаллических полиморфных модификаций углерода, C. Разновидности алмаза – баллас, карбонадо, борт. Кристаллизуется в кубической сингонии. Бесцветные или окрашенные октаэдрические кристаллы. Самый твердый минерал (твердость 10 по минералогической шкале); плотность ок. 3,5 г/см³, высокий показатель преломления (2,417). Полупроводник. Крупные прозрачные кристаллы алмаза – драгоценные камни 1-го класса. Крупнейшие в мире алмазы: «Куллинан» (3106 кар), «Эксельсиор» (971,5 кар), «Йонкер» (726 кар). Применяется в промышленности как абразивный материал. Промышленные месторождения связаны с кимберлитами, россыпями. Главные зарубежные добывающие страны: ЮАР, Заир, Ботсвана, Намибия. В Российской Федерации месторождения в Якутии, на Урале. Синтетические алмазы получают из графита и углеродсодержащих веществ с сер. 50-х гг. 20 в. Ежегодное производство синтетических алмазов несколько млн. карат (в основном для технических нужд).

АЛЬФА-ЧАСТИЦА (α-частица), ядро атома гелия, содержащее 2 протона и 2 нейтрона.

АЛЮМИНИЙ (лат. Aluminium, от alumen – квасцы), Al, химический элемент III группы периодической системы, атомный номер 13, атомная масса 26,98154. Серебристо-белый металл, легкий (2,7 г/см³), пластичный, с высокой электропроводностью, $t_{\text{пл}}$ 660 °С. Химически активен (на воздухе покрывается защитной оксидной пленкой). По распространенности в природе занимает 4-е место среди элементов и 1-е среди металлов (8,8% от массы земной коры). Известно несколько сотен минералов алюминия (алюмосиликаты, бокситы, алуниты и др.). Получают электролизом глинозема Al_2O_3 в расплаве криолита Na_3AlF_6 при 950 °С. Применяют в авиации, строительстве (конструкционный материал, преимущественно в виде сплавов с др. металлами), электротехнике (заменитель меди при изготовлении

кабелей и др.), пищевой промышленности (фольга), металлургии (легирующая добавка), алюминотермии и др.

АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат в молекуле атом алюминия, непосредственно связанный с углеродом. Известны алюминийорганические соединения типа R_3Al , R_2AlX , $RAlX_2$, где R – органический радикал, X – галоген, водород или OR. Алюминийорганические соединения – компоненты катализаторов (т. н. катализаторы циглера – натты) синтеза стереорегулярных полимеров.

АЛЮМИНИЯ ОКСИД (глинозем), Al_2O_3 , бесцветные нерастворимые в воде кристаллы, $t_{пл}$ 2044 °С. Получают из бокситов, нефелинов, каолина, алунитов. Сырье в производстве алюминия, катализатор, адсорбент, огнеупорный и абразивный материал. См. также Корунд, Рубин, Сапфир.

АЛЮМИНИЯ СУЛЬФАТ, $Al_2(SO_4)_3$, бесцветные кристаллы. Растворяется в воде. Применяют для тех же целей, что и алюминиевые квасцы.

АЛЮМИНИЯ ФТОРИД, AlF_3 , бесцветные кристаллы. Плохо растворяется в воде. Входит в состав электролита для получения и очистки алюминия.

АЛЮМИНИЯ ХЛОРИД, $AlCl_3$, бесцветные кристаллы. Растворяется в воде. Катализатор в органическом синтезе и при переработке нефти, реагент для очистки сточных вод, обработки древесины.

АЛЮМИНОТЕРМИЯ (от алюминий и греч. therme - жар, теплота), получение металлов и сплавов восстановлением оксидов металлов алюминием, которое сопровождается выделением значительного количества теплоты (см. Металлотермия).

АЛЮМОГЕЛЬ, микропористое тело. Получают высушиванием геля гидроксида алюминия; применяют в технике как адсорбент, носитель катализаторов.

АЛЮМОГИДРИДЫ, химические соединения типа $M[AlH_4]_n$, где M – металл в степени окисления n. Твердые вещества, разлагаются водой с выделением H_2 . Применяются как восстановители, исходные вещества в синтезе гидридов и для приготовления катализаторов гидрирования.

АЛЮМОСИЛИКАТЫ, группа порообразующих минералов класса силикатов; алюмокремниевых соединений с катионами щелочных металлов (полевые шпаты, слюды, минералы глин и др.).

АММИАК (от греч. hals ammoniakos – нашатырь), NH_3 , бесцветный газ с резким удушливым запахом; плотность 0,681 г/см³ (–33,35 °С), $t_{пл}$ –77,7 °С, $t_{кип}$ –33,35 °С; при давлении 0,9 МПа сжижается при комнатной температуре. Хорошо растворим в воде; водный раствор – нашатырный спирт. Получают каталитическим синтезом из азота и водорода под давлением. Применяют в производстве азотной кислоты и удобрений (4/5 производимого аммиака), аммониевых солей, синильной кислоты, соды. Жидкий аммиак – хладагент, высококонцентрированное удобрение. Взрывоопасен. Токсичен.

АММИАКАТЫ, 1) комплексные соединения (аммины), продукты присоединения аммиака к солям, напр. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Применяют в аналитической химии (многие аммиакаты окрашены), для разделения металлов. 2) Жидкие азотные удобрения для разных почв под различные сельскохозяйственные культуры (водные растворы мочевины, аммиачной селитры, насыщенные NH_3).

АММИАЧНАЯ ВОДА, 1) водный (18–25%-ный) раствор аммиака NH_3 ; используется главным образом как жидкое азотное удобрение и для аммонизации кормов. 2) Водная часть конденсата, образующегося при обработке водой газов коксования (т. н. надсмольная вода); кроме NH_3 содержит некоторое количество H_2S , CO_2 и др. примесей. Применяется как сырье в производстве сульфата аммония.

АММИАЧНАЯ СЕЛИТРА (аммониевая селитра, нитрат аммония), NH_4NO_3 , бесцветные гигроскопичные легкорастворимые в воде кристаллы, $t_{\text{пл}}$ 169,6 °С. Компонент (окислитель) многих промышленных взрывчатых веществ (аммонитов, аммоналов и др.); азотное удобрение (ок. 34 % N).

АММИАЧНО-СЕЛИТРЕННЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА, класс (акваниты, акватолы, аммоналы, аммониты, гранулиты, детониты и др.), основная составная часть которых – аммиачная селитра. Могут содержать нитросоединения, горючие материалы, инертные наполнители. Гигроскопичны, склонны к слеживаемости.

АММОНАЛЫ, группа аммиачно-селитренных взрывчатых веществ, содержащих нитросоединения и алюминиевую пудру. Теплота взрыва 5,1–5,9 МДж/кг, водоустойчивы. Применяются в шахтах, неопасных по газу и пыли.

АММОНИЕВАЯ СЕЛИТРА, то же, что аммиачная селитра.

АММОНИЗАЦИЯ, обработка питьевой воды аммиаком за несколько секунд до хлорирования для обеспечения более длительного обеззараживающего эффекта и предотвращения образования хлорорганических соединений, придающих воде неприятные запах и привкус.

АММОНИЗАЦИЯ КОРМОВ, обработка кормов (силоса, жома, соломы и др.) аммиаком или его производными для обогащения их азотом.

АММОНИЙ, NH_4^+ , однозарядный катион. Входит в состав нитрата аммония NH_4NO_3 , сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др. солей аммония.

АММОНИТЫ, группа аммиачно-селитренных взрывчатых веществ, содержащих нитросоединения; иногда нитроэфиры и соли-пламегасители. Теплота взрыва 3,4–5,5 МДж/кг. Гигроскопичны, склонны к слеживаемости, малочувствительны к удару, трению и огню. Применяются в подземных выработках, неопасных по газу и пыли, и на земной поверхности.

АММОНИЯ ПЕРОКСОСУЛЬФАТ (аммония персульфат), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, бесцветные кристаллы. Хорошо растворяется в воде. Сильный окислитель, в присутствии влаги выделяет кислород и озон. Инициатор полимериза-

ции, средство для отбеливания и дезинфекции, реагент в фотографии и аналитической химии.

АММОНИЯ СУЛЬФАТ, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, бесцветные кристаллы. Хорошо растворяется в воде. Применяют как удобрение, в производстве вискозного волокна.

АММОНИЯ ХЛОРИД (нашатырь), NH_4Cl , бесцветные кристаллы. Азотное удобрение (до 25% N) для нейтральных и щелочных почв под культуры, слабо реагирующие на избыток хлора (сахарная свекла, рис, кукуруза). Применяют также в производстве сухих гальванических элементов, при паянии и лужении, в медицине, как дымообразователь.

АММОФОС, двойное комплексное удобрение для разных почв под различные сельскохозяйственные культуры. В основном $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ с примесями; содержит не менее 43% P_2O_5 и 11% N. Растворяется в воде.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ, электрохимический метод количественного анализа, при котором конечную точку титрования находят по резкому изменению силы тока при электролизе.

АМПЕР-СЕКУНДА, единица количества электричества; то же, что кулон.

АМПЛИТУДА (от лат. *amplitudo* – величина), наибольшее отклонение колеблющейся по определенному закону величины от среднего значения или от некоторого значения, условно принятого за нулевое; см. Гармонические колебания.

АМФОТЕРНОСТЬ (от греч. *amphoterous* – и тот и другой), способность некоторых химических соединений, напр. гидроксидов, аминокислот, в зависимости от условий проявлять либо основные, либо кислотные свойства. Напр., в присутствии кислот $\text{Al}(\text{OH})_3$ ведет себя как основание $[\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}]$, в присутствии щелочей – как кислота $[\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}]$.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, рассматривает принципы и методы определения химического состава вещества. Включает качественный анализ и количественный анализ. Аналитическая химия возникла наряду с неорганической химией раньше других химических наук (до кон. 18 в. химия определялась как наука, изучающая химический состав веществ). Во 2-й пол. 17 в. Р. Бойль ввел понятие анализа состава тел, заложил основы аналитической химии как науки. Для аналитической химии характерно применение не только традиционных химических (гравиметрический анализ, титриметрический анализ), но и физико-химических (напр., электрохимические методы анализа, фотометрический анализ) и физических (спектральный анализ, аккреационный анализ и др.) методов, а также биологических методов, основанных на изучении реакции микроорганизмов на изменения среды их обитания.

АНГИДРИДЫ, химические соединения, производные неорганических и органических кислот, образующиеся при их дегидратации. Напр., SO_3 – ангидрид серной, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ – ангидрид уксусной кислот.

АНТИОКСИДАНТЫ (антиокислители), природные или синтетические вещества, замедляющие или предотвращающие окисление органических соединений. Антиоксиданты применяют, напр., для стабилизации топлив, полимеров, предотвращения порчи пищевых продуктов.

АТОМ (от греч. atomos – неделимый), мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его свойства. В центре атома находится положительно заряженное ядро, в котором сосредоточена почти вся масса атома; вокруг движутся электроны, образующие электронные оболочки, размеры которых ($\sim 10^{-8}$ см) определяют размеры атома. Ядро атома состоит из протонов и нейтронов. Число электронов в атоме равно числу протонов в ядре (заряд всех электронов атома равен заряду ядра), число протонов равно порядковому номеру элемента в периодической системе. Атомы могут присоединять или отдавать электроны, становясь отрицательно или положительно заряженными ионами. Химические свойства атомов определяются в основном числом электронов во внешней оболочке; соединяясь химически, атомы образуют молекулы. Важная характеристика атома – его внутренняя энергия, которая может принимать лишь определенные (дискретные) значения, соответствующие устойчивым состояниям атома, и изменяется только скачкообразно путем квантового перехода. Поглощая определенную порцию энергии, атом переходит в возбужденное состояние (на более высокий уровень энергии). Из возбужденного состояния атом, испуская фотон, может перейти в состояние с меньшей энергией (на более низкий уровень энергии). Уровень, соответствующий минимальной энергии атома, называется основным, остальные – возбужденными. Квантовые переходы обуславливают атомные спектры поглощения и испускания, индивидуальные для атомов всех химических элементов.

АТОМНАЯ ЕДИНИЦА МАССЫ (а . е. м.), единица массы, применяемая для выражения масс микрочастиц. За 1 а. е. м. принята 1/12 часть массы изотопа углерода с массовым числом 12 (т. н. углеродная шкала). 1 а. е. м. $-1,6605655(86) \cdot 10^{-27}$ кг.

АТОМНАЯ МАССА, масса атома, выраженная в атомных единицах массы. Атомная масса меньше суммы масс, составляющих атом частиц (протонов, нейтронов, электронов), на величину, обусловленную энергией их взаимодействия (см., напр., Дефект массы).

АЦЕТАТЫ (от лат. acetum – уксус), сложные эфиры уксусной кислоты или ее соли; эфиры – бесцветные жидкости, многие из которых обладают запахом цветов или фруктов; соли – кристаллические вещества. Эфиры применяют как душистые вещества и для синтеза полимеров (напр., винилацетат), соли – как протравы при крашении тканей и др.

АЦЕТИЛЕН, $\text{HC}\equiv\text{CH}$, бесцветный газ, $t_{\text{кип}} = 84,1$ °С. Получают из природных газов или карбида кальция. Сырье для синтеза винилхлорида, акрилонитрила, ацетальдегида, винилацетата и др.; горючее при сварке и резке металлов.

АЭРОЗОЛИ (от аэро ... и золи), дисперсные системы, состоящие из жидких или твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии в газообразной среде (обычно в воздухе). К аэрозолям относятся, напр., дымы, туманы, пыли, смог. В виде аэрозоля сжигают жидкое и порошкообразное топливо, наносят лакокрасочные покрытия, используют ядохимикаты, лекарственные препараты, парфюмерные изделия и др.

Б

БАР (от греч. *baros* – тяжесть), внесистемная единица давления. 1 бар = 10^5 Па = 0,986923 атм; 1 мбар = 1 гПа.

БАРИЯ ГИДРОКСИД, $Ba(OH)_2$, бесцветные кристаллы. Водный раствор бария гидроксида – баритовая вода. Применяется как реактив на сульфат- и карбонат-ионы, как компонент смазок, для очистки растительных и животных масел, удаления сульфат-иона из промышленных растворов.

БАРИЯ КАРБОНАТ, $BaCO_3$, бесцветные кристаллы. В воде практически нерастворим. Образует минерал витерит. Применяют в производстве оптического стекла, эмалей, глазурей, красного кирпича.

БАРИЯ СУЛЬФАТ, $BaSO_4$, бесцветные кристаллы. В воде практически нерастворим. Образует минерал барит. Наполнитель бумаги, компонент литопона, контрастное средство при рентгеноскопии.

БЕКМАН Эрнст Отто (1853-1923), немецкий химик. Показал (1886), что оксиды $R_2C=NOH$ под действием кислотных агентов образуют амиды кислот $RC(O)NHR$ («перегруппировка Бекмана»). Разработал методы определения молекулярной массы веществ на основании закона Рауля; изобрел термометр, позволяющий точно определять температуру вблизи точек замерзания или кипения (термометр Бекмана).

БЕККЕРЕЛЬ, единица СИ активности радиоактивных изотопов, назван по имени А. А. Беккереля, обозначается Бк. 1 Бк соответствует 1 распаду в секунду.

БЕККЕРЕЛЬ (Becquerel), французские физики:..1) Антуан Сезар (1788-1878), труды по фосфо- и флуоресценции, термоэлектричеству и др...2) Александр Эдмон (1820-91), сын Антуана Сезара, основополагающие труды по фосфоресценции...3) Антуан Анри (1852-1908), сын Александра Эдмона, открыл (1896) естественную радиоактивность солей урана. Нобелевская премия (1903, совместно с П. Кюри и М. Склодовской-Кюри).

БЕЛКИ, природные высокомолекулярные органические соединения, построенные из остатков 20 аминокислот, которые соединены пептидными связями в длинные цепи. Молекулярная масса от нескольких тысяч до нескольких миллионов. В зависимости от формы белковой молекулы различают фибриллярные и глобулярные белки. Особая группа – сложные белки, в состав которых кроме аминокислот входят углеводы (гликопротеиды), нуклеиновые кислоты (нуклеопротеиды) и т. д. Во всех живых организмах белки играют исключительно важную роль: они участвуют в построении клеток и тканей, являются биокатализаторами (ферменты), гор-

монами, дыхательными пигментами (гемоглобины), защитными веществами (иммуноглобулины) и др. Биосинтез белков происходит на рибосомах и определяется генетическим кодом нуклеиновых кислот в процессе трансляции. Белки – основа кожи, шерсти, шелка и других натуральных материалов, важнейшие компоненты пищи человека и корма животных.

БЕРИЛЛИЯ ОКСИД, BeO , бесцветные кристаллы; $t_{\text{пл}}$ 2578 °С. Огнеупорный и химически стойкий материал для специальной керамики, замедлитель и отражатель нейтронов в ядерных реакторах.

БЕТА-ЧАСТИЦЫ, электроны и позитроны, испускаемые при бета-распаде.

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, изучает связь между строением органических веществ и их биологическими функциями. Объекты исследований: биополимеры, витамины, гормоны, антибиотики и др. Сформировалась в самостоятельную область в 50-х гг. 20 в. на стыке биохимии и органической химии. Биоорганическая химия тесно связана с практическими задачами медицины, сельского хозяйства, химической, пищевой и микробиологической промышленности.

БИОПОЛИМЕРЫ, высокомолекулярные (молекулярная масса $10^3 - 10^9$) природные соединения – белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, а также их производные. Являются структурной основой живых организмов и играют определяющую роль в процессах жизнедеятельности.

БИОТЕХНОЛОГИЯ, использование живых организмов и биологических процессов в промышленном производстве. Развивается микробиологический синтез ферментов, витаминов, аминокислот, антибиотиков и т. п. Перспективно промышленное получение других биологически активных веществ (гормональных препаратов, соединений, стимулирующих иммунитет, и т. п.) с помощью методов генетической инженерии и культуры животных и растительных клеток.

БИОТОПЛИВО, органические материалы (навоз, торф и т. п.), выделяющие при разложении тепло. Используют для обогрева парников, утепленного грунта.

БИОФИЗИКА, наука, изучающая физические и физико-химические явления в живых организмах, структуру и свойства биополимеров, влияние различных физических факторов на живые системы. Первые попытки применить физические идеи и методы к изучению организма (движение крови, восприятие звука и света и др.) были сделаны в 17 в. В дальнейшем основные этапы развития биофизики связаны с изучением «животного электричества» (Л. Гальвани), развитием физиологической акустики и оптики (Г. Гельмгольц), механики и энергетики живых организмов, ионной (П. П. Лазарев) и мембранной (Ю. Бернштейн) теории возбуждения. В сер. 20 в. как самостоятельные направления выделились радиобиология, биоэнергетика, фотобиология и др. С другой стороны, биофизику включают в комплекс наук, называемых физико-химической биологией.

БИОХИМИЯ, изучает входящие в состав организмов химические вещества, их структуру, распределение, превращения и функции. Первые сведения по биохимии связаны с хозяйственной деятельностью человека (обработка растительного и животного сырья, использование различных типов брожения и т. п.) и медициной. Принципиальное значение для развития биохимии имел первый синтез природного вещества – мочевины (Ф. Веллер, 1828), подорвавший представления о «жизненной силе», участвующей якобы в синтезе различных веществ организмом. Используя достижения общей, аналитической и органической химии, биохимия в 19 в. сформировалась в самостоятельную науку. Внедрение в биологию идей и методов физики и химии и стремление объяснить такие биологические явления, как наследственность, изменчивость, мышечное сокращение и др., строением и свойствами биополимеров привело в сер. 20 в. к выделению из биохимии молекулярной биологии. Потребности народного хозяйства в получении, хранении и обработке различных видов сырья привели к развитию технической биохимии. Наряду с молекулярной биологией, биофизикой, биоорганической химией биохимию включают в комплекс наук – физико-химическую биологию.

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, золото, серебро, платина и металлы платиновой группы (рутений, родий, палладий, осмий, иридий). Обладают химической стойкостью, тугоплавкостью (кроме Au и Ag), красивым внешним видом в изделиях (отсюда название).

БОЙЛЬ (Boyle) Роберт (1627-91), английский химик и физик, один из учредителей Лондонского королевского общества. Сформулировал (1661) первое научное определение химического элемента, ввел в химию экспериментальный метод, положил начало химическому анализу. Способствовал становлению химии как науки. Установил (1662) один из газовых законов (закон Бойля - Мариотта).

БОЙЛЯ - МАРИОТТА ЗАКОН, произведение объема данной массы идеального газа на его давление постоянно при постоянной температуре; установлен независимо Р. Бойлем (1662) и Э. Мариоттом (1676).

БОР (лат. Borum), В, химический элемент III группы периодической системы, атомный номер 5, атомная масса 10,811. Название от позднелат. boгах – бура. Бесцветные, очень твердые кристаллы (из-за примесей серовато-черные); плотность 2,31 – 2,35 г/см³, $t_{пл}$ 2074 °С. При обычной температуре химически инертен. В природе встречается главным образом в виде боратов. Применяют как компонент коррозионностойких и жаропрочных сплавов, композиционных материалов (в т. ч. боропластиков), сплавов для регулирующих устройств ядерных реакторов, а также для борирования.

БОР (Bohr) Нильс Хенрик Давид (1885-1962), датский физик, один из создателей современной физики. Основатель (1920) и руководитель Института теоретической физики в Копенгагене (Институт Нильса Бора); создатель мировой научной школы; иностранный член АН СССР (1929). В 1943-45

работал в США. Создал теорию атома, в основу которой легли планетарная модель атома, квантовые представления и предложенные им Бора постулаты. Важные работы по теории металлов, теории атомного ядра и ядерных реакций. Труды по философии естествознания. Активный участник борьбы против атомной угрозы. Нобелевская премия (1922).

БОРАТЫ металлов, соли борных кислот. Пример – бора. Бораты применяют для умягчения воды, в составе стиральных порошков, в стекольной промышленности.

БРОМИСТЫЙ ВОДОРОД, HBr , бесцветный дымящий на воздухе газ с резким неприятным запахом, $t_{\text{пл}} - 86,91 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} - 66,7 \text{ } ^\circ\text{C}$. Водный раствор – бромоводородная кислота. Применяют для синтеза бромидов, органических бромпроизводных.

БРОМНАЯ ВОДА, раствор брома в воде. Окислитель, бромлирующее средство при химических анализах и синтезе некоторых органических препаратов.

В

ВАЛЕНТНОСТЬ (от лат. *valentia* – сила), способность атома химического элемента (или атомной группы) образовывать определенное число химических связей с другими атомами (или атомными группами). Вместо валентности часто пользуются более узкими понятиями, напр. степень окисления, координационное число.

ВАНТ-ГОФФ (*van't Hoff*) Якоб Хендрик (1852-1911), нидерландский ученый, один из основателей стереохимии, физической химии, иностранный член-корреспондент Петербургской АН (1895). Сформулировал теорию пространственного расположения атомов в молекулах (1874). Открыл законы химической кинетики и осмотического давления в растворах. Заложил (1886-1889) основы количественной теории разбавленных растворов. Нобелевская премия (1901).

ВИСМУТ (лат. *Wismuthum*), Bi , химический элемент V группы периодической системы, атомный номер 83, атомная масса 208,9804. Серебристо-белый металл, хрупкий, легкоплавкий; плотность $9,80 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 271,4 \text{ } ^\circ\text{C}$. В сухом воздухе устойчив. Минералы – висмутин, бисмит и др.; добывают главным образом попутно со свинцом, медью. Компонент легкоплавких сплавов, присадка к легкообрабатываемым автоматным сталям и другим сплавам, к алюминию; расплав висмута – теплоноситель в ядерных реакторах. Соединения висмута – пигменты, флюсы в производстве керамики, стекла, вяжущие и антисептические средства в медицине.

ВИСМУТ САМОРОДНЫЙ, минерал, состоящий в основном из Bi . Серебристо-белые с желтоватым оттенком вкрапленники, зернистые массы, дендриты. Твердость 2,5; плотность $9,8 \text{ г/см}^3$. Главным образом гидротермальный.

ВИСМУТИН (висмутовый блеск), минерал класса сульфидов, Bi_2S_3 . Примеси Sb , Se . Белые, часто с пестрой побегалостью игольчатые кристаллы,

волокнистые агрегаты и др. Твердость 3,5; плотность 6,8 г/см³. В гидротермальных, реже пневматолитовых месторождениях. Главный минерал руд висмута.

ВОЛЬТА (Volta) Алессандро (1745-1827), итальянский физик и физиолог, один из основоположников учения об электричестве. Создал первый химический источник тока (1800, вольтов столб). Открыл контактную разность потенциалов.

ВОЛЬТА ЭЛЕМЕНТ, гальванический элемент, у которого положительный электрод – медная пластина, отрицательный – цинковая, электролит – раствор хлорида натрия или серной кислоты; электродвижущая сила 1,0 В. Предложен А. Вольтой.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ, совокупность электрохимических методов количественного и качественного анализа, основана на определении зависимости между силой тока и напряжением поляризации при электролизе раствора или расплава изучаемого вещества.

Г

ГАЗ (франц. gaz, от греч. chaos – хаос), агрегатное состояние вещества, в котором кинетическая энергия теплового движения его частиц (молекул, атомов, ионов) значительно превосходит потенциальную энергию взаимодействий между ними, в связи с чем частицы движутся свободно, равномерно заполняя в отсутствие внешних полей весь предоставленный им объем.

ГАЗОАНАЛИЗАТОР, прибор для определения качественного и количественного состава газовой смеси. Различают газоанализаторы: химические, термохимические, термокондуктометрические, электрохимические, денсиметрические, магнитные, оптические и радиоактивные. Применяют в промышленности, медицине, для научных исследований.

ГАЗОВАЯ ПОСТОЯННАЯ, физическая постоянная, входящая в уравнение состояния 1 моль идеального газа; обозначается R, равна 8,314 Дж/(К·моль) = 1,987 кал/(К·моль).

ГАЛОГЕНИДЫ, химические соединения галогенов с другими элементами (фториды, хлориды, бромиды, иодиды).

ГАЛОГЕНИДЫ ПРИРОДНЫЕ, класс минералов, солеобразные соединения, производные галогеноводородных кислот HF, HCl, HBr и HI. Выделяют 2 подкласса: фториды (св. 20 минеральных видов) и хлориды, бромиды, иодиды (св. 30). Встречаются в основном в гидротермических (фториды) и в соляных (хлориды и пр.) месторождениях, реже в зоне окисления сульфидных месторождений. Сырье химической и металлургической промышленности.

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ органических соединений, введение в эти соединения атомов галогенов. Широко (особенно хлорирование и фторирование) применяется для получения растворителей, полимеров, красителей и др.

ГАЛОГЕННАЯ ЛАМПА, лампа накаливания, в состав газовой смеси которой кроме инертного газа входят галогены (обычно иод или бром). При одинаковых с обычной лампой накаливания мощности и сроке службы имеет меньшие размеры, большую световую отдачу и лучшую стабильность светового потока.

ГАЛОГЕНОВОДОРОДЫ, химические соединения галогенов с водородом (фтористый водород, хлористый водород, бромистый водород, иодистый водород).

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ (галогенсодержащие углеводороды), углеводороды, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на атомы галогена. Сырье в промышленном органическом синтезе, растворители, хладоны.

ГАЛОГЕНЫ (устар. выражение галоиды), химические элементы фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At, составляющие главную подгруппу VII группы периодической системы Менделеева. Названы от греческих *hals* - соль и *genes* – рождающий (при соединении с металлами образуют соли). Молекулы галогенов двухатомны (F₂, Cl₂ и др.).

ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЕ (γ -излучение), коротковолновое электромагнитное излучение с длиной волны $< 10^{-8}$ см, возникающее при распаде радиоактивных ядер и элементарных частиц, взаимодействии быстрых заряженных частиц с веществом, аннигиляции электронно-позитронных пар и др.

ГАММА-КВАНТ, фотон большой энергии. Гамма-кванты возникают, напр., при квантовых переходах в атомных ядрах, превращениях элементарных частиц и др.

ГАММА-СПЕКТРОСКОПИЯ, вид ядерной спектроскопии.

ГАН (Хан) (Hahn) Отто (1879-1968), немецкий радиохимик. Открыл протактиний (совместно с Л. Майтнер), ядерную изомерию у естественных радиоактивных элементов; деление ядер урана под действием нейтронов (1938, совместно с Ф. Штрассманом). Нобелевская премия (1944).

ГАУСС (Gaus) Карл Фридрих (1777-1855), немецкий математик, иностранный член-корреспондент (1802) и иностранный почетный член (1824) Петербургской АН. Для творчества Гаусса характерна органическая связь между теоретической и прикладной математикой, широта проблематики. Труды Гаусса оказали большое влияние на развитие алгебры (доказательство основной теоремы алгебры), теории чисел (квадратичные вычеты), дифференциальной геометрии (внутренняя геометрия поверхностей), математической физики (принцип Гаусса), теории электричества и магнетизма, геодезии (разработка метода наименьших квадратов) и многих разделов астрономии.

ГАУССА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ (Гаусса закон распределения вероятностей), то же, что нормальное распределение.

ГЕКСАФЕРРИТЫ, ферриты с гексагональной кристаллической структурой. Наиболее распространены гексаферриты с формулой $(MO)(Fe_2O_3)_6$, где М – Ва, Sr или Pb.

ГЕКСАХЛОРЕТАН, C_2Cl_6 , бесцветные кристаллы, $t_{пл}$ 187 °С. Заменитель камфоры в производстве нитрата целлюлозы, интенсификатор свечения пиротехнических составов, дымообразователь (в смеси с некоторыми металлами), противоглистное средство для животных.

ГЕКСАЭДР (от греч. hex - шесть и hedra – грань), шестигранник, обычно правильный шестигранник, т. е. куб.

ГЕЛИИ (от лат. gelo - застываю), дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в которых частицы дисперсной фазы образуют пространственную структуру (сетку). Обладают некоторыми признаками твердых тел: способностью сохранять форму, прочностью, пластичностью. Типичные гели образуются, напр., при слипании частиц золь и имеют вид студенистых осадков. Высушиванием гелей получают хрупкие микропористые тела, называемые аэрогелями (силикагель, алюмогель).

ГЕЛИАНТИН, то же, что метиловый оранжевый.

ГЕЛИЙ (лат. Helium), He, химический элемент VIII группы периодической системы, атомный номер 2, атомная масса 4,002602, относится к благородным газам; без цвета и запаха, плотность 0,178 г/л. Сжижается труднее всех известных газов (при $-268,93$ °С); единственное вещество, которое не отвердевает при нормальном давлении, как бы глубоко его ни охлаждали. Жидкий гелий – квантовая жидкость, обладающая сверхтекучестью ниже 2,17 К ($-270,98$ °С). В небольшом количестве гелий содержится в воздухе и земной коре, где он постоянно образуется при распаде урана и других γ -радиоактивных элементов (γ -частицы – это ядра атомов гелия). Значительно более распространен гелий во Вселенной, напр., на Солнце, где он впервые был открыт (отсюда название: от греч. helios – Солнце). Получают гелий из природных газов. Применяют в криогенной технике, для создания инертных сред, в авиации (для заполнения стратостатов, воздушных шаров и др.).

ГЕМ, железосодержащее соединение из группы порфиринов. Входит в состав многих сложных белков. Определяет способность молекул гемоглобина и миоглобина обратимо присоединять кислород.

ГЕНЕТИКА (от греч. genesis – происхождение), наука о законах наследственности и изменчивости организмов и методах управления ими. В зависимости от объекта исследования различают генетику микроорганизмов, растений, животных и человека, а от уровня исследования – молекулярную генетику, цитогенетику и др. Основы современной генетики заложены Г. Менделем, открывшим законы дискретной наследственности (1865), и школой Т. Х. Моргана, обосновавшей хромосомную теорию наследственности (1910-е гг.). В СССР в 20-30-х гг. выдающийся вклад в генетику внесли работы Н. И. Вавилова, Н. К. Кольцова, С. С. Четверикова, А. С. Се-

ребровского и др. С сер. 30-х гг., и особенно после сессии ВАСХНИЛ 1948, в советской генетике возобладали антинаучные взгляды Т. Д. Лысенко (безосновательно названные им "мичуринским учением"), что до 1965 остановило ее развитие и привело к уничтожению крупных генетических школ. Быстрое развитие генетики в этот период за рубежом, особенно молекулярной генетики во 2-й пол. 20 в., позволило раскрыть структуру генетического материала, понять механизм его работы. Идеи и методы генетики используются для решения проблем медицины, сельского хозяйства, микробиологической промышленности. Ее достижения привели к развитию генетической инженерии и биотехнологии.

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНЖЕНЕРИЯ (генная инженерия), методы молекулярной биологии и генетики, связанные с целенаправленным конструированием новых, не существующих в природе сочетаний генов. Возникла в нач. 70-х гг. 20 в. Основана на извлечении из клеток какого-либо организма гена (кодирующего нужный продукт) или группы генов, на соединении их со специальными молекулами ДНК (т. н. векторами), способными проникать в клетки другого организма (главным образом микроорганизмов) и размножаться в них. Наряду с клеточной инженерией лежит в основе современной биотехнологии. Открывает новые пути решения некоторых проблем генетики, медицины, сельского хозяйства. С помощью генетической инженерии был получен ряд биологически активных соединений - инсулин, интерферон и др.

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ, получаемые от предков и заложенные в наследственных структурах организмов в виде совокупности генов программы о составе, строении и характере обмена составляющих организм веществ.

ГЕНЕТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ (радиационный мутагенез), возникновение под влиянием ионизирующих излучений и ультрафиолетовых лучей наследственных изменений (мутаций). Под действием излучений возникают качественно те же мутации, что и без облучения, но значительно чаще; соотношение разных типов мутаций также может быть иным. Используется в генетических исследованиях, в селекции промышленных микроорганизмов, сельскохозяйственных и декоративных растений. Повышение частоты вредных мутаций в результате увеличения содержания в биосфере радиоактивных изотопов – одна из основных опасностей радиоактивного загрязнения биосферы.

ГЕНРИ ЗАКОН: при постоянной температуре и невысоких давлениях растворимость газа в данной жидкости прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором. Установлен английским ученым У. Генри (W. Henry) в 1803.

ГЕРЦ, единица частоты СИ и СГС системы единиц, обозначается Гц. Названа в честь Генриха Герца. 1 Гц – частота периодического процесса, при которой за время 1 с происходит один цикл процесса. Широко применяют-

ся кратные единицы от Герца – килогерц ($1 \text{ кГц} = 10^3 \text{ Гц}$), мегагерц ($1 \text{ МГц} = 10^6 \text{ Гц}$) и др.

ГЕРЦ (Херц) (Hertz) Генрих Рудольф (1857-1894), немецкий физик, один из основоположников электродинамики. Экспериментально доказал (1886-89) существование электромагнитных волн (используя вибратор Герца) и установил тождественность основных свойств электромагнитных и световых волн. Придал уравнениям Максвелла симметричную форму. Открыл внешний фотоэффект (1887). Построил механику, свободную от понятия силы.

ГЕРЦ Густав (1887-1975), немецкий физик, иностранный член АН СССР (1958). В 1945-54 работал в СССР. Племянник Генриха Герца. Исследовал столкновения электронов с атомами (опыт Франка – Герца, 1913). Разработал диффузионный метод разделения изотопов. Нобелевская премия (1925, совместно с Дж. Франком), Государственная премия СССР (1951).

ГЕСС Герман Иванович (1802-50), российский химик, один из основоположников термохимии, академик Петербургской АН (1830). Открыл (1840) закон, названный его именем. Исследовал каталитические свойства платины, состав кавказской нефти. Открыл сахарную кислоту.

ГЕТЕРОГЕННАЯ СИСТЕМА, макроскопически неоднородная физико-химическая система, состоит из различных по своим свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела.

ГИББС Джозайя Уиллард (1839-1903), американский физик-теоретик, один из создателей термодинамики и статистической механики. Разработал теорию термодинамических потенциалов, открыл общее условие равновесия гетерогенных систем – правило фаз, вывел уравнения Гиббса – Гельмгольца, Гиббса – Дюгема, адсорбционное уравнение Гиббса. Установил фундаментальный закон статистической физики – распределение Гиббса. Предложил графическое изображение состояния трехкомпонентной системы (треугольник Гиббса). Заложил основы термодинамики поверхностных явлений и электрохимических процессов. Ввел понятие адсорбции.

ГИББСА ПРАВИЛО ФАЗ в термодинамике: число равновесно сосуществующих в какой-либо системе фаз не может быть больше числа образующих эти фазы компонентов плюс 2, как правило, 2. Установлено Дж. У. Гиббсом в 1873-76.

ГИББСА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ каноническое, распределение вероятностей различных состояний макроскопической системы с постоянным объемом и постоянным числом частиц, находящейся в равновесии с окружающей средой заданной температуры; если система может обмениваться частицами со средой, то распределение Гиббса называется большим каноническим. Для изолированной системы справедливо Гиббса распределение микроканоническое, согласно которому все микросостояния системы с данной энергией равновероятны. Названо по имени открывшего это распределение Дж. У. Гиббса.

ГИББСА ЭНЕРГИЯ (изобарно-изотермический потенциал, свободная энтальпия), один из потенциалов термодинамической системы. Обозначается G , определяется разностью между энтальпией H и произведением энтропии S на термодинамическую температуру: $G = H - T \cdot S$. Изотермический равновесный процесс без затраты внешних сил может протекать самопроизвольно только в направлении убывания энергии Гиббса до достижения ее минимума, которому отвечает термодинамическое равновесное состояние системы. Названа по имени Дж. У. Гиббса.

ГИДРАТАЦИЯ, присоединение воды к веществу. Может протекать с разрушением молекул воды, напр., при синтезе этанола гидратация этилена, или без их разрушения, напр., при образовании кристаллогидратов. Обуславливает растворимость веществ в воде, электролитическую диссоциацию соединений с ионной связью.

ГИДРИДЫ, химические соединения водорода с другими элементами. Восстановители. Некоторые гидриды – промежуточные продукты при получении особо чистых элементов (кремния, германия). Напр., Алюмогидриды, Борогидриды металлов.

ГИДРИРОВАНИЕ (водородизация), присоединение водорода к органическим соединениям. Осуществляют действием молекулярного водорода в присутствии катализаторов или доноров водорода (напр., алюмогидрида лития). В промышленности каталитическое гидрирование используют для получения моторных топлив, твердых парафинов, спиртов и др. Гидрирование жиров лежит в основе производства маргарина.

ГИДРОКРЕКИНГ, переработка высококипящих нефтяных фракций, мазута или гудрона для получения бензина, дизельного и реактивного топлив, смазочных масел и др. Проводят действием водорода при 330-450 °С и давлении 5-30 МПа в присутствии катализаторов.

количества водяных паров в смеси с углекислотой и азотом.

ГИДРОКСИДЫ, химические соединения оксидов с водой. Гидроксиды многих металлов – основания, а неметаллов – кислоты. Гидроксиды, проявляющие как основные, так и кислотные свойства, называются амфотерными. Обычно термин «гидроксид» относится только к основаниям. См. также Щелочи.

ГИДРОКСИЛАМИН, NH_2OH , бесцветные кристаллы; $t_{пл}$ 32 °С. Неограниченно растворим в воде. Ядовит. Взаимодействуя с кислотами, образует соли, напр. $(NH_3OH)_2SO_4$. Применяют в производстве капролактама, в аналитической химии.

ГИДРОКСОНИЙ, H_3O^+ , гидратированный ион водорода; существует в водных растворах кислот.

ГИДРОЛАЗЫ, класс ферментов, катализирующих реакции гидролиза, т. е. расщепления органических соединений с участием воды. К гидролазам относятся многие пищеварительные ферменты; ряд гидролазов используют в пищевой промышленности.

ГИДРОЛИЗ (от гидро ... и ...лиз), обменная реакция (обменное разложение) между веществом и водой, напр., $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$. Основа многих технологических и природных процессов.

ГЛИНОЗЕМ, то же, что алюминия оксид.

ГОРЕЛКА, устройство для образования смесей газообразного, жидкого или пылевидного топлива с воздухом или кислородом и подачи к месту сжигания. Разновидность горелки – форсунка.

ГОФМАН (Hofman) Фриц (1866-1956), немецкий химик-технолог. Труды посвящены химии синтетического каучука. Совместно с сотрудниками осуществил в 1909 первый синтез метилкаучука – продукта полимеризации диметилбутадиена. Организовал (1916) фабрику по производству метилкаучука в Ливеркузене.

Д

ДАВЛЕНИЕ, физическая величина, характеризующая интенсивность нормальных (перпендикулярных к поверхности) сил F , с которыми одно тело действует на поверхность S другого (напр., фундамент здания на грунт, жидкость на стенки сосуда и т. п.). Если силы распределены вдоль поверхности равномерно, то давление $P = F/S$. Давление измеряется в Па или в $\text{кгс}/\text{см}^2$ (то же, что ат), а также в мм рт. ст., атм и др.

ДАЛЬТОН (Долтон) (Dalton) Джон (1766-1844), английский химик и физик, создатель химического атомизма. Установил (1803) закон кратных отношений, ввел понятие «атомный вес», первым определил атомные веса (массы) ряда элементов. Открыл газовые законы, названные его именем. Первым (1794) описал дефект зрения, которым страдал сам, позже названный дальтонизмом.

ДАЛЬТОНА ЗАКОНЫ: 1) давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме их парциальных давлений; 2) растворимость компонента газовой смеси в данной жидкости при постоянной температуре пропорциональна парциальному давлению этого компонента. Открыты Дж. Далтоном соответственно в 1801 и 1803.

ДАЛЬТОНИДЫ И БЕРТОЛЛИДЫ, термины, обозначающие химические соединения соответственно постоянного и переменного состава. К дальтонидам относят, напр., газы и твердые тела с молекулярнокристаллической решеткой, к бертоллидам – атомные кристаллы (многие оксиды, сульфиды металлов). Термины введены Н. С. Курнаковым в 1912-14 по имени Дж. Дальтона и К. Л. Бертолле.

ДЕЙТЕРИЙ (лат. deuterium, от греч. deuterios – второй), D , ^2H , тяжелый водород, стабильный изотоп водорода с массовым числом 2. Ядро атома (дейтрон) состоит из протона и нейтрона. С кислородом образует тяжелую воду. Открыт Г. Юри в 1932.

ДЖОУЛЬ, единица энергии, работы и количества теплоты СИ. Названа по имени Дж. П. Джоуля. Обозначается Дж. $1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ эрг} = 0,2388 \text{ кал} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ эВ}$.

ДЖОУЛЬ (Joule) Джеймс Прескотт (1818-89), английский физик. Экспериментально обосновал закон сохранения энергии, определил механический эквивалент тепла. Установил закон, названный законом Джоуля - Ленца. Открыл (совместно с У. Томсоном) эффект, названный эффектом Джоуля - Томсона.

ДЖОУЛЯ ЗАКОН: внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и не зависит от его плотности (объема); установлен Дж . Джоулем в 1843.

ДИЛАТОМЕТР (от лат. dilato – расширяю и ...метр), прибор для измерения теплового расширения тел, а также изменений размеров тел под действием давления, электрического и магнитного полей, ионизирующих излучений и других факторов.

ДИСТИЛЛИРОВАННАЯ ВОДА, вода, очищенная от примесей путем дистилляции. Применяют в лабораториях, медицинской практике.

ДИСТИЛЛЯЦИЯ (от лат. distillatio – стекание каплями) (перегонка), разделение многокомпонентных жидких смесей на отличающиеся по составу фракции; основано на различии в составах жидкости и образующегося из нее пара. Осуществляется путем частичного испарения жидкости и последующей конденсации пара. Полученный конденсат обогащен низкокипящими компонентами, остаток жидкой смеси – высококипящими. Дистилляция применяется в химической, нефтеперерабатывающей, фармакологической промышленности, в лабораторной практике.

ДОЗА (от греч. dosis – порция, прием), точно отмеренное количество чего-либо (какого-нибудь вещества, лекарства).

ДОЗАТОР, устройство для автоматического отмеривания (дозирования) заданных массы или объема жидких или сыпучих веществ. Различают дозаторы объемные, периодического и непрерывного действия, с ручным или автоматическим управлением.

ДРЕВЕСИНА, то же, что ксилема (иногда древесиной называют только вторичную ксилему).

ДРЕВЕСИНОВЕДЕНИЕ, изучает строение древесины, ее пороки, химические, физические и механические свойства, методы их исследования, влияние различных факторов на свойства.

ДРЕВЕСНАЯ МАССА, волокнистая масса, получаемая из древесины в дефибрере или дефибраторе; полуфабрикат в производстве бумаги, картона, древесноволокнистых плит.

ДРЕВЕСНАЯ МУКА, мелкий сыпучий продукт, получаемый сухим размолотом деревянных стружек. Применяется в производстве линолеума, ксилолита, взрывчатых веществ, а также как шлифующий и полирующий материал.

ДРЕВЕСНАЯ СМОЛА, вязкая маслянистая жидкость от темно-бурого до черного цвета с резким запахом, получаемая при пиролизе древесины.

Сложная смесь органических веществ. Применяется для получения понизителей вязкости бурильных глинистых растворов и литейных крепителей, в качестве консерванта древесины. Из древесной смолы получают также ингибиторы окисления топлив и масел, флотореагенты и др.

ДЭВИ (Дейви) (Davy) Гемфри (Хамфри) (1778-1829), английский химик и физик, один из основателей электрохимии, иностранный почетный член Петербургской АН (1826). Получил электролизом водород и кислород (из воды), K, Na, Ca, Sr, Ba, Mg и Li. Описал электрическую дугу. Предложил водородную теорию кислот. Открыл обезболивающее действие гемииоксида азота. Изобрел безопасную рудничную лампу.

ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ, квантовомеханическое понятие, непосредственно связанное с принципом неопределенности, наиболее употребляемое для описания π -связи в сопряженных системах.

ДЮМА Жан Батист (1800-84), французский химик, иностранный член-корреспондент Петербургской АН (1845). Предложил методы определения плотности паров различных веществ (1826), азота в органических соединениях (1830). Создал теорию типов (1840), согласно которой все вещества построены подобно немногим неорганическим соединениям (типам). Изучал действие хлора на органические соединения. Впервые получил (1847) нитрилы, установив общий метод их синтеза.

Е

ЕНИКОЛОПОВ (Ениколопян) Николай Сергеевич (1924-93), российский физикохимик, академик РАН (1991; академик АН СССР с 1976). Труды по кинетике и механизму окисления углеводородов и ионной полимеризации. Ленинская премия (1980).

Ж

ЖАРОПРОЧНОСТЬ, способность конструкционных материалов (главным образом, металлических) выдерживать без существенных деформаций механические нагрузки при высоких температурах. Определяется комплексом свойств: сопротивлением ползучести, длительной прочностью и жаростойкостью.

ЖАРОПРОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, сплавы на основе никеля, железа, кобальта, тугоплавкие металлы и сплавы на их основе, а также некоторые композиционные материалы, обладающие жаропрочностью. Применяются для изготовления лопаток паровых и газовых турбин, наружных деталей сверхзвуковых летательных аппаратов и их обшивки и т. п.

ЖАРОСТОЙКИЕ СПЛАВЫ, сплавы на никелевой, железной или железоникелевой основе, содержащие хром, кремний, алюминий, которые образуют (вместе с металлом основы) на поверхности сплава защитные оксидные пленки. Обладают повышенным сопротивлением химическому взаимодействию с газами при высоких температурах.

ЖАРОСТОЙКИЙ БЕТОН, сохраняет физико-механические свойства при длительном воздействии высоких температур (обычно в пределах 1600 °С).

Применяются при сооружении дымовых труб, фундаментов доменных печей и др.

ЖЕЛЕЗА НИТРАТЫ: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Образуют кристаллогидраты, напр., $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – протрава при крашении тканей и коагулянт при очистке сточных вод.

ЖЕЛЕЗА ОКСИДЫ: FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Природные оксиды железа (гематит и магнетит) – сырье для получения железа. Применяются в производстве магнитных материалов, в качестве пигментов, компонентов футеровочной керамики.

ЖЕЛЕЗА СУЛЬФАТЫ: FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Образуют кристаллогидраты. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (железный купорос) применяют в производстве чернил, для окраски шерсти в черный цвет, консервации древесины, как фунгицид. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – коагулянт при очистке воды, сырье для получения железных квасцов, протрава при крашении.

ЖЕЛЕЗА СУЛЬФИДЫ: FeS , FeS_2 и др. Природные сульфиды железа – пирит, марказит, пирротин – главная составная часть колчеданов.

ЖЕЛЕЗА ХЛОРИДЫ: FeCl_2 и FeCl_3 . Образуют кристаллогидраты, напр., $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – протрава при крашении тканей, коагулянт при очистке воды, катализатор.

ЖЕЛЕЗИСТЫЕ КВАРЦИТЫ (джеспилиты, такониты, итабириты, железистые роговики), слоистые кварцево-железистые метаморфические горные породы осадочного или вулканогенно-осадочного происхождения. При содержании Fe св. 25-30% – железные руды. Железные кварциты слагают крупнейшие в мире пластовые месторождения железных руд (Курская магнитная аномалия – Российская Федерация, Кривой Рог – Украина, Минас-Жерайс – Бразилия).

ЖЕЛЕЗО (лат. Ferrum), Fe, химический элемент VIII группы периодической системы, атомный номер 26, атомная масса 55,847. Блестящий серебристо-белый металл. Образует полиморфные модификации; при обычной температуре устойчиво γ -Fe (кристаллическая решетка – кубическая объемноцентрированная) с плотностью 7,874 г/см³. γ -Fe вплоть до 769 °C (точка Кюри) ферромагнитно; $t_{\text{пл}}$ 1535 °C. На воздухе окисляется – покрывается рыхлой ржавчиной. По распространенности элементов в природе железо находится на 4-м месте; образует ок. 300 минералов. На долю сплавов железа с углеродом и другими элементами приходится ок. 95% всей металлической продукции (чугун, сталь, ферросплавы). В чистом виде практически не используется (в быту железными часто называются стальные или чугунные изделия). Необходимо для жизнедеятельности животных организмов; входит в состав гемоглобина.

ЖЕЛЕЗО САМОРОДНОЕ, минерал, Fe с примесью Ni. Различают феррит (Ni до 3%) и аварунит, или никель-железо (Ni от 30 до 80%). Серые до черных зерна, чешуйки и другие выделения, сплошные массы (феррит). Твердость 4-5; плотность 7-7,8 г/см³. Ферромагнетик. В основном в метеоритах

– т. н. метеоритное железо; земное (теллурическое) самородное железо редко.

ЖЕЛЕЗОБАКТЕРИИ, окисляют закисные соединения железа в окисные, некоторые используют освобождающуюся при этом энергию на усвоение углекислого газа в процессе хемосинтеза. Сборная группа бактерий, способных накапливать соединения железа и марганца. В пресных и соленых водоемах.

ЖИДКИЕ ДИЭЛЕКТРИКИ, жидкости с высоким удельным электросопротивлением ($\sim 10^{10}$ Ом·см). Наибольшее применение имеют минеральные масла (в трансформаторах, конденсаторах и т. д.).

ЖИДКИЕ И АМОΡФНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ, вещества, обладающие в жидком и твердом аморфном состояниях электрическими свойствами полупроводников. Для некоторых халькогенидных стекол, жидких Se, As₂Se₃ и др. характерно резкое увеличение проводимости при определенных значениях электрического поля.

ЖИДКИЕ КАУЧУКИ, жидкие синтетические полимеры (олигомеры), которые в результате вулканизации (отверждения) превращаются в резиноподобные материалы. Выпускаются бутадиеновые, кремнийорганические, полисульфидные и др. жидкие каучуки. Изделия из них формуют методами свободной заливки, вакуумного или центробежного литья. Применяются также для приготовления герметиков, клеев, получения электроизоляционных и антикоррозионных покрытий.

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ, жидкости, обладающие анизотропией свойств (в частности, оптической), связанной с упорядоченностью в ориентации молекул. Благодаря сильной зависимости свойств жидких кристаллов от внешних воздействий они находят разнообразное применение в технике (в температурных датчиках, индикаторных устройствах, модуляторах света и т. д.).

ЖИДКИЕ МЕТАЛЛЫ, расплавы всех металлов и ряда полупроводников (Si, Ge, InSb и др.), обладающие высокими электро- и теплопроводностью, отрицательными коэффициентами электропроводности и другими свойствами твердых металлов. Многие жидкие полупроводники (расплавы TeSe, PbTe, ZnSb и др.) при дальнейшем нагревании становятся жидкими металлами. Применяются жидкие металлы как теплоносители в ядерных реакторах, рабочее вещество МГД-установок и др.

ЖИДКИЕ УДОБРЕНИЯ, растворы минеральных веществ, содержащие элементы питания растений. Азотные (аммиачная вода, жидкий аммиак, аммиакаты) и сложные жидкие удобрения (содержат N, P₂O₅ и K₂O) применяют на разных почвах под различные сельскохозяйственные культуры.

ЖИДКОЕ СТЕКЛО, водный раствор силикатов натрия и калия.

ЖИДКОСТНЫЙ ВАКУУММЕТР, манометр, действие которого основано на уравнивании измеряемого давления давлением столба жидкости, находящейся, напр., в U-образной трубке.

З

ЗОЛОТО, в экономике – драгоценный металл; естественные свойства золота – однородность, делимость, сохраняемость, портативность (большая стоимость при небольшом объеме и массе) – делали его на протяжении длительных исторических периодов наиболее подходящим для роли всеобщего эквивалента, т. е. денег. В качестве денег золото употреблялось еще за 1500 лет до н. э. в Китае, Индии, Египте и др. Обращалось в форме слитков и монет. Наиболее полно роль золота как денег проявилась при золотом стандарте. В 1976 Международным валютным фондом была закреплена демонетизация золота. Хотя ни в одной современной стране не обращаются золотые монеты, золото остается страховым фондом для приобретения резервных валют (см. также Золотой запас).

ЗОЛОТО (лат. *Aurum*), Au, химический элемент I группы периодической системы, атомный номер 79, атомная масса 196,9665. благородный металл желтого цвета, ковкий; плотность 19,32 г/см³, $t_{пл}$ 1064,4 °С. Химически весьма инертен, на воздухе не изменяется даже при нагревании. Первый из открытых человеком металлов. В природе встречается главным образом самородное золото (коренные и россыпные месторождения). Золото обычно используется в виде сплавов с другими металлами. При сохранении основных свойств золота сплавы обладают большей твердостью и прочностью и позволяют его экономить. Из сплавов золота с платиной делают химически стойкую аппаратуру; из сплавов с платиной и серебром – электрические контакты для приборов ответственного назначения. Золото и его сплавы используют также для золочения, изготовления ювелирных изделий и зубных протезов. Радиоактивный изотоп ¹⁹⁸Au применяют в радиотерапии опухолей. Золото – основной валютный металл. Содержание золота в ювелирных изделиях, монетах, медалях выражают пробой (см. Проба благородных металлов).

ЗОЛОТО САМОРОДНОЕ, минерал, природный твердый раствор серебра (до 43%) в золоте. Примеси Cu, Fe и др. Ярко-желтый, с примесями – бледно-желтый, красно-желтый, зеленоватый. Образует зерна, чешуйки, сплошные массы и др. Твердость 2-3; плотность 15,6-19,2 г/см³. Различают: тонкодисперсное (до 10 мкм), пылевидное (5-50 мкм), мелкое (0,05-2 мм) и крупное (св. 2 мм, в т. ч. самородки). Встречается в коренных (гидротермальных) месторождениях и россыпях. См. также Самородок.

ЗОЛОТО СУСАЛЬНОЕ, сусальное золото – тончайшая, как папиросная бумага, пластинка Au.

И

ИДЕАЛЬНАЯ ЖИДКОСТЬ, в гидродинамике – воображаемая (идеализированная) жидкость, в которой, в отличие от реальной жидкости, отсутствуют вязкость и теплопроводность. Моделью идеальной жидкости пользуются при теоретическом рассмотрении задач, в которых вязкость не является определяющим фактором и ею можно пренебречь.

ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ, идеализированная модель газа; в идеальном газе силы взаимодействия между частицами (атомами, молекулами) пренебрежимо малы. К идеальному газу близки разреженные реальные газы при температурах, далеких от температуры их конденсации. Зависимость давления идеального газа от его температуры и плотности выражается Клапейрона уравнением.

ИДЕАЛЬНЫЙ КРИСТАЛЛ, идеализированная модель кристалла бесконечных размеров, со строго периодическим расположением атомов. Реальные кристаллы неизбежно содержат различные дефекты (см. Дефекты в кристаллах) и ограничены поверхностью.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ, 1) признание тождественности, отождествление объектов, опознание...2) В химии – установление тождества неизвестного химического соединения с известным путем сравнения их физических и химических свойств.

ИЗВЕСТКОВАНИЕ ПОЧВ, внесение в почву известковых удобрений с целью устранения избыточной кислотности, вредной для многих сельскохозяйственных культур; способ химической мелиорации подзолистых, болотных, серых лесных почв, красноземов и оподзоленных черноземов.

ИЗВЕСТКОВАЯ ВОДА, водный раствор кальция гидроксида.

ИЗВЕСТКОВОЕ МОЛОКО, суспензия кальция гидроксида в воде.

ИЗВЕСТКОВЫЕ УДОБРЕНИЯ, природные известковые породы – известняк (известковая мука), доломит (доломитовая мука), мел, туф, продукты их переработки (известь), отходы промышленности (дефекат, сланцевая и торфяная зола), содержащие кальций и используемые для известкования почв.

ИЗВЕСТКОВЫЙ ШПАТ, то же, что кальцит.

ИЗВЕСТНЯК, осадочная горная порода, состоящая главным образом из кальцита, редко – из арагонита; часто с примесью доломита, глинистых и песчаных частиц. Известняки нередко содержат остатки известковых скелетов ископаемых организмов. Используется в металлургии (флюсы), строительстве, химической промышленности и др.

ИЗВЕСТЬ (от греч. *asbestos* – неугасимый), обобщенное название продуктов обжига (и последующей переработки) известняка, мела и других карбонатных пород. Различают известь негашеную CaO , гашеную Ca(OH)_2 , натронную (смесь гашеной извести с NaOH) и др. Известь используют в строительстве (для приготовления кладочных и штукатурных растворов, силикатных бетонов), сельском хозяйстве (для известкования почв) и т. д.

ИЗВЕСТЬ БЕЛИЛЬНАЯ, то же, что хлорная известь.

ИЗЛУЧЕНИЕ электромагнитное, процесс образования свободного электромагнитного поля; излучением называют также само свободное электромагнитное поле. Излучают ускоренно движущиеся заряженные частицы (напр., тормозное излучение, синхротронное излучение, излучение переменных диполя, квадруполь и мультиполей высшего порядков). Атом и

другие атомные системы излучают при квантовых переходах из возбужденных состояний в состояния с меньшей энергией.

ИЗОМЕРАЗЫ, класс ферментов катализирующих внутримолекулярные перестройки, в т. ч. взаимопревращение изомеров органических соединений в живых клетках.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ, превращение молекулы химического соединения в изомерную. При изомеризации может происходить изменение взаимного расположения атомов, места кратных связей или положения заместителей. Изомеризация углеводов происходит, напр., при крекинге нефти.

ИЗОМЕРИЯ (от изо ... и греч. μέρος - доля, часть) химических соединений, явление, заключающееся в существовании изомеров – соединений, одинаковых по составу и молекулярной массе, но различающихся по строению (структурная изомерия) или расположению атомов в пространстве (пространственная изомерия) и, следовательно, по свойствам. Открыта в 1823 Ю. Либихом, показавшим, что фульминат серебра AgONC и изоцианат серебра AgNCO имеют один и тот же состав, но разные свойства.

ИЗОМОРФИЗМ, свойство различных, но родственных по химическому составу веществ кристаллизоваться в одинаковых структурах при одном типе химической связи. Изоморфные вещества могут образовывать кристаллы переменного состава в результате взаимозамещения атомов, ионов или атомных групп (твердые растворы замещения).

ИЗОТОНИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ (от изо ... и греч. tonos – напряжение), растворы с одинаковым осмотическим давлением. Изотонические растворы, приближающиеся по составу, величине водородного показателя и другим свойствам к сыворотке крови, называются физиологическими растворами (0,1 М раствор NaCl); используют в качестве кровезаменителей.

ИЗОТЕРМА (от изо ... и греч. therme – тепло), линия на диаграммах состояния, изображающая изотермический процесс.

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС, процесс, протекающий при постоянной температуре.

ИЗОТОПНЫЕ ИНДИКАТОРЫ (меченые атомы), радиоактивные (реже стабильные) нуклиды, которые используются в составе простых или сложных веществ для изучения химического, биологического и других процессов с помощью специальных методов (напр., масс-спектрометрия, радиометрия).

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН, самопроизвольное перераспределение изотопов между различными фазами вещества, его молекулами или внутри молекул. Используется, напр., для изучения химических соединений, синтеза меченых соединений, разделения изотопов.

ИЗОТОПОВ РАЗДЕЛЕНИЕ, выделение чистых изотопов из смеси изотопов или обогащение природного элемента отдельными изотопами. Существуют способы промышленного разделения изотопов для некоторых химических элементов (азота, бора, водорода, урана, углерода и др.).

ИЗОТОПЫ (от изо ... и греч. topos – место), разновидности химических элементов, у которых ядра атомов отличаются числом нейтронов, но содержат одинаковое число протонов и поэтому занимают одно и то же место в периодической системе элементов. Различают устойчивые (стабильные) изотопы и радиоактивные изотопы. Термин предложен Ф. Содди в 1910.

ИНСТРУМЕНТАЛЬНАЯ СТАЛЬ, углеродистая или легированная сталь с высоким содержанием углерода. Характеризуется высокой твердостью и красностойкостью. Используется для изготовления режущих и измерительных инструментов, штампов, а также деталей машин, испытывающих повышенный износ при умеренных динамических нагрузках. Разновидность - быстрорежущая сталь.

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ ОШИБКИ при наблюдениях и измерениях, обусловлены отличиями реального инструмента от «идеального», представляемого схемой, а также неточностью установки инструмента в рабочем положении. Учет инструментальных ошибок необходим при точных астрономических и других измерениях.

ИНСУЛИН, белковый гормон животных и человека, вырабатываемый поджелудочной железой. Понижает содержание сахара в крови, задерживая распад гликогена в печени и увеличивая использование глюкозы мышечными и другими клетками. Недостаток инсулина приводит к сахарному диабету.

ИНФРАКРАСНАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ, основана на использовании инфракрасного излучения. Этим методом контролируют изделия, нагревающиеся во время работы.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, получение и исследование спектров в инфракрасной области. Методами инфракрасной спектроскопии изучают колебательные и вращательные спектры молекул и определяют по ним химический состав и структуру молекул.

ИНФРАКРАСНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, не видимое глазом электромагнитное излучение в пределах длин волн λ от 1–2 мм до 0,74 мкм. Оптические свойства веществ в инфракрасном излучении значительно отличаются от их свойств в видимом излучении. Напр., слой воды в несколько см непрозрачен для инфракрасного излучения. Инфракрасное излучение составляет большую часть излучения ламп накаливания, газоразрядных ламп, ок. 50% излучения Солнца; инфракрасное излучение испускают некоторые лазеры. Для его регистрации пользуются тепловыми (напр., болометрами) и фотоэлектрическими приемниками, а также специальными фотоматериалами.

ИОД (лат. Iodum), I, химический элемент VII группы периодической системы, атомный номер 53, атомная масса 126,9045, относится к галогенам. Черно-серые кристаллы с металлическим блеском; плотность 4,94 г/см³, $t_{пл}$ 113,5 °С, $t_{кип}$ 184,35 °С. Уже при обычной температуре испаряется, при сла-

бом нагревании возгоняется. В воде растворяется плохо, лучше – в органических растворителях. Промышленное сырье – соединения иода, содержащиеся в буровых водах, морской воде. Главный потребитель – медицина: многие фармацевтические препараты, бытовой «иод» (раствор иода в спирте).

ИОДИДЫ, химические соединения иода с другими элементами. Иодиды металлов – соли иодоводородной кислоты HI; применяют в фотографии и медицине (см. Серебра галогениды, Калия иодид, Натрия иодид), для получения сверхчистых Ti, Hf, Zr и других металлов термическим разложением соответствующих иодидов (см. Титана тетраиодид).

ИОДИДЫ ПРИРОДНЫЕ, группа редких минералов, солей иодистоводородной кислоты: майерсит Ag_3CuI_4 , купроиодаргирит $(Cu,Ag)I$; маршит CuI ; иодаргирит AgI . Желтые с оттенками. Встречаются в окисленных медных и серебряных рудах.

ИОДИРОВАНИЕ, способ массовой профилактики эндемического зоба искусственным обогащением питьевой воды, поваренной соли и других пищевых продуктов соединениями иода.

ИОДОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА, раствор иодистого водорода в воде, очень сильная кислота (сильнее, чем HCl и HBr). Чистая – бесцветная, на свету желтеет или буреет (окисляется с выделением иода).

ИОДИСТЫЙ ВОДОРОД, HI, бесцветный газ, с резким неприятным запахом, дымящий на воздухе; $t_{пл}$ 50,8 °C, $t_{кип}$ 35,36 °C. Хорошо растворим в воде. Восстановитель.

ИОДОМЕТРИЯ, титриметрический метод анализа, основанный на окислении исследуемого вещества иодом. Включает методы прямого (раствором I_2 в водном растворе KI) и обратного (избыток I_2 оттитровывают раствором $Na_2S_2O_3$) титрования.

ИОДОФОРМ, CHI_3 , желтые кристаллы, $t_{пл}$ 123 °C. Антисептик (применяется ограниченно из-за неприятного запаха).

ИОННАЯ СВЯЗЬ, один из видов химической связи, в основе которой лежит электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными ионами. Наиболее ярко выражена в галогенидах щелочных металлов, напр., в NaCl, KF.

ИОННЫЕ РАДИУСЫ, характеристики расстояний между ядрами катионов и анионов в ионных кристаллах. Экспериментальные методы, напр., рентгеновский структурный анализ и микроволновая спектроскопия, примерно одинаково оценивают межъядерные расстояния, но дают существенно различающиеся значения ионных радиусов для индивидуальных ионов.

ИОННЫЕ СУПЕРПРОВОДНИКИ (твердые электролиты), вещества, обладающие в твердом состоянии высокой ионной проводимостью, сравнимой с проводимостью жидких электролитов и расплавов солей ($10^{-1} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). К ним относятся Ag_2S , AgI , $AgBr$, $CuCl$, $RbAg_4I_5$ и некоторые твердые растворы.

ИОННЫЙ ОБМЕН, обратимая химическая реакция, при которой происходит обмен ионами между твердым веществом (ионитом) и раствором электролита либо между различными электролитами, находящимися в растворе. Ионный обмен применяют для обессоливания воды, в гидрометаллургии, в хроматографии.

ИОНОНЫ, ненасыщенные кетоны алициклического ряда, обладающие сходным строением и однотипным запахом (фиалки, ириса). Бесцветные высококипящие жидкости, применяемые как душистые вещества в парфюмерии.

ИОНООБМЕННИКИ, то же, что иониты.

ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ, синтетические органические иониты. Смолы, обменивающие с ионами внешней среды отрицательно заряженные ионы, называются анионообменными, положительно заряженные ионы – катионообменными, а одновременно ионы того и другого знака – полиамфолитами. Получают полимеризацией или поликонденсацией органических соединений, а также путем химических превращений готовых полимеров. Широко распространены ионообменные смолы на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом, феноло-формальдегидных смол, полиаминов.

ИОНОСФЕРА, верхние слои атмосферы, начиная от 50–80 км, характеризующиеся значительным содержанием атмосферных ионов и свободных электронов. Верхняя граница ионосферы – внешняя часть магнитосферы Земли. Причина повышения ионизации воздуха в ионосфере – разложение молекул атмосферы газов под действием ультрафиолетовой и рентгеновской солнечной радиации и космического излучения. Ионосфера оказывает большое влияние на распространение радиоволн.

ИОН-РАДИКАЛЫ, химические соединения с неспаренным электроном и электрическим зарядом. По знаку заряда различают катион-радикалы, напр. $C_6H_5SN_3^+$, и анион-радикалы, напр. $[(C_6H_5)_2CO^-, O_2^-]$. Ион-радикалы – промежуточные частицы в некоторых химических реакциях.

ИОНЫ (от греч. *ion* – идущий), электрически заряженные частицы, образующиеся из атома (молекулы) в результате потери или присоединения одного или нескольких электронов. Положительно заряженные ионы называются катионами, отрицательно заряженные ионы – анионами. Термин предложен М. Фарадеем в 1834.

ИСКУССТВЕННАЯ РАДИОАКТИВНОСТЬ, радиоактивность, наблюдаемая у нуклидов, образующихся в результате ядерных реакций. Открыта И. и Ф. Жолио-Кюри в 1934.

ИЮПАК, IUPAC, Международный союз теоретической и прикладной химии.

К

КАБАНОВ Виктор Александрович (р. 1934), российский химик, академик РАН (1991; академик АН СССР с 1987). Труды по полимеризации, поли-

мер-полимерным комплексам и моделированию функций биополимеров с помощью синтетических макромолекул. Ленинская премия (1980).

КАБАНОВ Михаил Всеволодович (р. 1937), российский физик, член-корреспондент РАН (1991; член-корреспондент АН СССР с 1987). Труды по оптике атмосферы.

КАБАЧНИК Мартин Израилевич (1908–97), российский химик-органик, академик РАН (1991; академик АН СССР с 1958), Герой Социалистического Труда (1978). Труды по фосфорорганическим соединениям, таутомерии. Государственная премия СССР (1946, 1985).

КАБЛУКОВ Иван Алексеевич (1857–1942), российский физикохимик, почетный член АН СССР (1932). Основные труды по электрохимии неводных растворов. Развил (одновременно с В. А. Кистяковским, 1889-91) представление о сольватации ионов. Труды по истории химии.

КАВЕНДИШ (Cavendish) Генри (1731-1810), английский физик и химик. Исследовал свойства многих газов, получил водород и углекислый газ (1766), определил состав воздуха (1781) и химический состав воды (1784). С помощью изобретенных им крутильных весов подтвердил закон всемирного тяготения. Определил массу Земли (1798). Установил закон взаимодействия электрических зарядов (опубликован в 1879). Экспериментально исследовал электрические и тепловые явления.

КАДМИЙ (лат. Cadmium), Cd, химический элемент II группы периодической системы, атомный номер 48, атомная масса 112,41. Название от греческого *kadmeia* – цинковая руда. Серебристый металл с синеватым оттенком, мягкий и легкоплавкий; плотность 8,65 г/см³, $t_{пл}$ 321,1 °С. Добывают при переработке руд Zn, Pb и Cu. Применяют для кадмирования, в мощных аккумуляторах, ядерной энергетике (регулирующие стержни реакторов), для получения пигментов. Входит в состав легкоплавких и других сплавов. Сульфиды, селениды и теллуриды кадмия – полупроводниковые материалы. Многие соединения кадмия ядовиты.

КАДМИРОВАНИЕ, электролитическое нанесение тонкого слоя кадмия на поверхность стальных изделий для защиты от атмосферной коррозии.

КАДМИЯ СУЛЬФИД, CdS, кристаллическое вещество от светло-желтого до оранжево-красного цвета. В воде практически нерастворим. Полупроводниковый материал в фотоэлектрических приборах, активная среда в полупроводниковых лазерах, люминофор, пигмент для масляных красок (кадмиевая желтая), стекла, керамики.

КАЛИ ЕДКОЕ, то же, что калия гидроксид.

КАЛИЯ БРОМИД, KBr, бесцветные кристаллы. Хорошо растворим в воде. Применяют для изготовления светочувствительных фотоматериалов, как оптический материал в инфракрасной технике, в медицине.

КАЛИЯ ГИДРОКСИД (калий едкое), КОН, сильное основание (щелочь). Бесцветные кристаллы (технический продукт – белая непрозрачная масса). На воздухе расплывается, поглощая H₂O и CO₂. Легко и с сильным разо-

греванием растворяется в воде. Применяют в производстве жидкого мыла, в щелочных аккумуляторах, как абсорбент и осушающий агент для газов. Вызывает ожоги кожи; особенно опасно попадание в глаза.

КАЛИЯ ДИХРОМАТ (хромпик), $K_2Cr_2O_7$, оранжево-красные кристаллы. Растворим в воде. Сильный окислитель, ядовит. Применяется в спичечной промышленности, пиротехнике, как дубитель кож, протрава при крашении тканей, химический реактив; смесь $K_2Cr_2O_7$ с концентрированной H_2SO_4 (хромовая смесь) – для мытья химической посуды в лабораториях.

КАЛИЯ ИОДИД, KI , бесцветные кристаллы. Хорошо растворим в воде. На свету медленно разлагается с выделением иода. Применяют для изготовления светочувствительных фотоматериалов и в медицине.

КАЛИЯ КАРБОНАТ (поташ), K_2CO_3 , бесцветные кристаллы. Очень гигроскопичен. Хорошо растворим в воде. Применяют в производстве жидкого мыла, тугоплавкого и хрустального стекла.

КАЛИЯ НИТРАТ, (калийная селитра), KNO_3 , бесцветные кристаллы. Хорошо растворим в воде. Применяют как удобрение (калиевая селитра), в стекольном производстве, для приготовления черного пороха и т. д.

КАЛИЯ ПЕРМАНГАНАТ, $KMnO_4$, темно-фиолетовые кристаллы. Растворим в воде. Цвет раствора красно-фиолетовый. Сильный окислитель. Применяют для отбеливания тканей, в фотографии, аналитической химии, как антисептическое средство в медицине.

КАЛИЯ ПИРОСУЛЬФИТ, $K_2S_2O_5$, бесцветные пластинчатые кристаллы. Растворим в воде. Компонент кислого фиксажа фотографического, антиоксидант, антисептик. Используется при крашении тканей.

КАЛИЯ СУЛЬФАТ, K_2SO_4 , бесцветные кристаллы. Растворим в воде. Применяют как калийное удобрение, для получения квасцов, в производстве стекла.

КАЛИЯ ФОСФАТЫ, K_3PO_4 , калийные соли фосфорных кислот.

КАЛИЯ ФТОРИД, KF , бесцветные кристаллы. Хорошо растворим в воде. Применяют при изготовлении кислотоупорных замазок, при синтезе фторорганических соединений, для травления стекла.

КАЛИЯ ХЛОРАТ (бертоллетова соль), $KClO_3$, бесцветные кристаллы. Растворим в воде. Сильный окислитель. Применяют в спичечном производстве и пиротехнике. Ядовит.

КАЛИЯ ХЛОРИД, KCl , бесцветные кристаллы. Хорошо растворим в воде. В природе – минерал сильвин. Применяют как калийное удобрение для разных почв под различные сельскохозяйственные культуры; содержит 52,4 – 61,9 % K (в пересчете на K_2O).

КАЛИЯ ХРОМАТ, K_2CrO_4 , желтые кристаллы. Хорошо растворим в воде. Протрава при крашении тканей, дубитель кож, окислитель в производстве красителей.

КАЛИЯ ЦИАНИД, KCN, бесцветные кристаллы. Хорошо растворим в воде. Применяют для цианирования и в гальванотехнике. Чрезвычайно ядовит.

КАЛОРИМЕТР (от лат. calor – тепло и ...метр), прибор для измерения количеств теплоты, выделяющейся или поглощающейся при различных физических, химических или биологических процессах.

КАЛОРИМЕТРИЯ, совокупность методов измерения тепловых эффектов, сопровождающих различные физические, химические и биологические процессы. Методами калориметрии определяют теплоемкости, теплоты фазовых переходов, тепловые эффекты химических реакций и т. п.

КАЛОРИЯ (от лат. calor – тепло), внесистемная единица количества теплоты, обозначается кал; 1 кал = 4,1868 Дж. Термохимическая калория равна 4,1840 Дж.

КАЛЬЦИЙ (лат. Calcium), Ca, химический элемент II группы периодической системы, атомный номер 20, атомная масса 40,078, относится к щелочноземельным металлам. Серебристо-белый металл, плотность 1,54 г/см³, $t_{пл}$ 842 °С. При обычной температуре легко окисляется на воздухе. По распространенности в земной коре занимает 5-е место (минералы кальцит, гипс, флюорит и др.). Как активный восстановитель служит для получения U, Th, V, Cr, Zn, Be и других металлов из их соединений, для раскисления сталей, бронз и т. д. Входит в состав антифрикционных материалов. Соединения кальция применяют в строительстве (известь, цемент), препараты кальция – в медицине.

КАЛЬЦИНИРОВАННАЯ СОДА, то же, что карбонат натрия Na₂CO₃; сода. КАЛЬЦИЯ ГИДРОКСИД, Ca(OH)₂, сильное основание (щелочь). Бесцветные кристаллы (технический продукт называется гашеная известь, пушонка). Плохо растворим в воде. Водный раствор кальция гидроксида называют известковой водой, суспензию кальция гидроксида в воде – известковым молоком. Применяют как вяжущий материал в строительстве, в сахарной промышленности, в производстве стекла, для раскисления почв, умягчения воды.

КАЛЬЦИЯ ГИПОХЛОРИТ, Ca(ClO)₂, бесцветные кристаллы с запахом хлора. В воде хорошо растворим. Компонент хлорной извести. Применяют для беления текстиля и бумаги, для дезинфекции питьевых и сточных вод, дегазации отравляющих веществ.

КАЛЬЦИЯ КАРБИД, CaC₂, кристаллы. Чистый – бесцветен, технический – от бурого до черного. Бурно реагирует с водой: CaC₂ + H₂O = Ca(OH)₂ + C≡CH. Применяют для получения ацетилена и цианамиды кальция.

КАЛЬЦИЯ КАРБОНАТ, CaCO₃, бесцветные кристаллы. В воде практически нерастворим. В природе образует минералы кальцит и арагонит. Служит для получения извести. Природный кальция карбонат (известняк, мрамор) применяют как строительный материал; мел (молотый кальция карбонат) – наполнитель для резиновых смесей, бумаги и др.; мелкодис-

персний кальция карбонат – в производстве зубного порошка, косметических средств.

КАЛЬЦИЯ НИТРАТ, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, бесцветные кристаллы. Хорошо растворим в воде. Кальция нитрат и его кристаллогидрат (кальциевая селитра) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ гигроскопичны. Применяются как азотное удобрение.

КАЛЬЦИЯ ОКСИД, CaO , бесцветные кристаллы. Технический продукт (известь негашеная) порошкообразный. Энергично реагирует с водой с выделением большого количества тепла (процесс гашения): $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$. Применяют в строительстве, в химической промышленности, металлургии, сельском хозяйстве, при водоочистке.

КАЛЬЦИЯ СУЛЬФАТ, CaSO_4 , бесцветные кристаллы. Плохо растворим в воде. Основные минералы: ангидрит CaSO_4 и гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. «Полуобожженный» гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, будучи замешан с водой, быстро твердеет, превращаясь в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это свойство используют в строительстве, для изготовления слепков, наложения гипсовых повязок в медицине.

КАЛЬЦИЯ СУЛЬФИД, CaS , бесцветные кристаллы. Очень плохо растворим в воде. Применяют для приготовления люминофоров; в кожевенной промышленности для удаления волос со шкур; кальция гидросульфид $\text{Ca}(\text{SH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – в производстве искусственного волокна.

КАЛЬЦИЯ ФОСФАТЫ, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, кальциевые соли фосфорных кислот.

КАЛЬЦИЯ ФТОРИД, CaF_2 , бесцветные кристаллы. В воде практически нерастворим. В природе – минерал флюорит. Применяют как флюс в металлургии, для получения HF, в качестве оптического материала в инфракрасной технике.

КАЛЬЦИЯ ХЛОРИД, CaCl_2 , бесцветные кристаллы. Очень гигроскопичен. Хорошо растворим в воде. При смешении кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (59 %) со снегом или льдом (41%) температура понижается до -55°C . Применяют для высушивания газов и жидкостей, в холодильной технике, в медицине.

КАЛЬЦИЯ ЦИАНАМИД, CaCN_2 , бесцветные кристаллы. Технический продукт серовато-черный. Плохо растворим в воде. Применяют как дефолиант, гербицид, в производстве цианидов.

КАПИЛЛЯРНАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ, основана на проникновении некоторых жидких веществ в поверхностные макродефекты изделия под действием капиллярного давления, в результате чего повышается свето- и цветоконтрастность дефектного участка относительно неповрежденного. Различают люминесцентный и цветной методы капиллярной дефектоскопии.

КАРБОНАТНЫЕ ПОРОДЫ, горные породы, состоящие из карбонатов кальция, магния, железа. Различают осадочные карбонатные породы (известняк, доломит, мергель, мел и др.), метаморфогенные (мрамор) и магматогенные (карбонатит).

КАРБОНАТЫ, соли и эфиры угольной кислоты H_2CO_3 . Различают нормальные (средние) соли с анионом CO_3^{2-} (напр., K_2CO_3) и кислые (гидро-

карбонаты) с анионом HCO_3^- (напр., KHCO_3). Природные карбонаты – нормальные соли. Из синтетических карбонатов в технике широко применяется сода.

КАРБОНАТЫ ПРИРОДНЫЕ, класс минералов, соли угольной кислоты H_2CO_3 . Известно ок. 80 минеральных видов. По структурам выделяют островные (наиболее распространенные), цепочечные и слоистые карбонаты природные. Происхождение главным образом осадочное и гидротермальное. Составляют ок. 1,7 % земной коры (по массе).

КАРБОНИЛЫ МЕТАЛЛОВ, химические соединения металлов с оксидом углерода CO . Напр., карбонилы никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – жидкости с $t_{\text{кип}}$ 42,3 и 103 °С, кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ – твердое вещество с $t_{\text{пл}}$ 51 °С. Применяют для получения чистых металлов, нанесения металлических покрытий, как катализаторы химических процессов, антидетонаторы. Ядовиты.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп – COOH . Известны одноосновные карбоновые кислоты RCOOH (уксусная, бензойная), двухосновные $\text{R}(\text{COOH})_2$ (щавелевая, фталевая) и многоосновные (лимонная) (R – органический радикал). Карбоновые кислоты обычно значительно слабее минеральных. Образуют соли и замещением группы OH – различные производные: галогенангидриды, амиды, сложные эфиры и др. Получают карбоновые кислоты, напр., омылением жиров, окислением спиртов, альдегидов, углеводов. Имеют разнообразное промышленное применение и большое биологическое значение.

КАРБОРУНД (карбид кремния), SiC , бесцветные кристаллы с алмазным блеском, технический продукт – зеленый и черный. Тугоплавок ($t_{\text{пл}}$ 2830 °С), химически стоек, по твердости уступает лишь алмазу и нитриду бора – боразону. Используется как абразивный материал и для изготовления деталей химической и металлургической аппаратуры, работающей в условиях высоких температур.

КАРБОТЕРМИЯ, металлургические процессы, основанные на восстановлении металлов из их соединений углеродом или углеродсодержащими материалами при повышенных температурах (напр., доменная плавка).

КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, класс органических соединений, в молекулах которых содержатся циклы из трех или более атомов углерода. Подразделяются на алициклические и ароматические соединения.

КАРГИН Валентин Алексеевич (1907-69), российский физикохимик, основатель отечественной научной школы, академик АН СССР (1953), Герой Социалистического Труда (1966). Установил, что полимеры образуют истинные растворы. Исследовал механические и термомеханические свойства полимеров, связь между их строением и свойствами. Разработал методы модификации структуры полимеров. Ленинская премия (1962), Государственная премия СССР (1943, 1947, 1950, 1969).

КАТАЛИЗ (от греч. *katalysis* – разрушение), ускорение химической реакции в присутствии веществ – катализаторов, которые взаимодействуют с реагентами, но в реакции не расходуются и не входят в состав продуктов.

КАТАЛИЗАТОРЫ, вещества, ускоряющие химические реакции. Вещества, замедляющие реакции, называются ингибиторами. Биологические катализаторы называются ферментами. Катализаторами служат синтетические алюмосиликаты, металлы платиновой группы, серебро, никель и др.

КАТИОН (от греч. *kation*, букв. – идущий вниз), положительно заряженный ион; в электрическом поле (напр., при электролизе) движется к отрицательному электроду (катоде).

КАТИОНИТЫ, один из видов ионитов.

КАТИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ, один из видов ионообменных смол.

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, люминесценция, возбуждаемая в веществе при бомбардировке его быстрыми электронами. К катодолюминесценции относится, напр., свечение экранов электронно-лучевых трубок.

КАУСТИЧЕСКАЯ СОДА, техническое название натрия гидроксида NaOH (едкого натра); происходит от греч. *kaustikos* – едкий, жгучий. Получают при электролизе раствора поваренной соли. Применяют в производстве мыла, красителей, искусственного волокна и др.

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ (НК), получают коагуляцией латекса каучуконосных растений, главным образом бразильской гевеи. Основной компонент – полиизопрен. Вулканизацией НК получают прочную и эластичную резину. Применяется в производстве шин, амортизаторов, изделий санитарии и гигиены и др.

КАУЧУКИ СИНТЕТИЧЕСКИЕ (СК), эластичные синтетические полимеры, которые могут быть переработаны в резину. СК общего назначения (напр., изопреновые, бутадиеновые) применяют в тех же резиновых изделиях, что и натуральный каучук; СК специального назначения – в изделиях, которые должны обладать масло- и бензостойкостью (напр., бутадиеннитрильные каучуки), тепло- и морозостойкостью (напр., кремнийорганические каучуки) или другими свойствами, отсутствующими у натурального каучука. Из СК изготавливают изделия ок. 50 тыс. наименований; крупнейший потребитель – шинная промышленность.

КАУЧУКОВОЕ ДЕРЕВО, название различных каучуконосных деревьев, чаще гевеи бразильской, фикуса каучуконосного и некоторых видов рода ландоляфия.

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА (волновая механика), теория, устанавливающая способ описания и законы движения микрочастиц в заданных внешних полях; один из основных разделов квантовой теории. Квантовая механика впервые позволила описать структуру атомов и понять их спектры, установить природу химической связи, объяснить периодическую систему элементов и т. д. Т. к. свойства макроскопических тел определяются движением и взаимодействием образующих их частиц, законы квантовой ме-

ханики лежат в основе понимания большинства макроскопических явлений. Так, квантовая механика позволила понять многие свойства твердых тел, объяснить явления сверхпроводимости, ферромагнетизма, сверхтекучести и многое др.; квантовомеханические законы лежат в основе ядерной энергетики, квантовой электроники и т. д. В отличие от классической теории, все частицы выступают в квантовой механике как носители и корпускулярных, и волновых свойств, которые не исключают, а дополняют друг друга. Волновая природа электронов, протонов и других "частиц" подтверждена опытами по дифракции частиц. Корпускулярно-волновой дуализм материи потребовал нового подхода к описанию состояния физических систем и их изменения со временем. Состояние квантовой системы описывается волновой функцией, квадрат модуля которой определяет вероятность данного состояния и, следовательно, вероятности для значений физических величин, его характеризующих; из квантовой механики вытекает, что не все физические величины могут одновременно иметь точные значения (см. Неопределенности принцип). Волновая функция подчиняется суперпозиции принципу, что и объясняет, в частности, дифракцию частиц. Отличительная черта квантовой теории – дискретность возможных значений для ряда физических величин: энергии электронов в атомах, момента количества движения и его проекции на произвольное направление и т. д.; в классической теории все эти величины могут изменяться лишь непрерывно. Фундаментальную роль в квантовой механике играет Планка постоянная \hbar – один из основных масштабов природы, разграничивающий области явлений, которые можно описывать классической физикой, от областей, для правильного истолкования которых необходима квантовая теория. Нерелятивистская (относящаяся к малым скоростям движения частиц по сравнению со скоростью света) квантовая механика – законченная, логически непротиворечивая теория, полностью согласующаяся с опытом для того круга явлений и процессов, в которых не происходит рождения, уничтожения или взаимопревращения частиц.

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, раздел теоретической химии, в котором строение и свойства химических соединений, реакционная способность, кинетика и механизм химических реакций рассматриваются на основе представлений квантовой механики. Сложность исследуемых объектов и процессов приводит к необходимости применять в квантовой химии приближенные методы расчета (напр., молекулярных орбиталей метод) и широко привлекать данные эксперимента.

КВАНТОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, скачкообразные переходы квантовой системы (атома, молекулы, атомного ядра, кристалла) из одного возможного состояния в другое.

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА, целые или дробные числа, определяющие возможные дискретные значения физических величин, характеризующих кванто-

вые системы (атомное ядро, атом, молекулу и др.) и отдельные элементарные частицы.

КИСЛОРОД (лат. *Oxygenium*), O, химический элемент VI группы периодической системы, атомный номер 8, атомная масса 15,9994. В свободном виде встречается в виде двух модификаций – O₂ (кислород) и O₃ (озон). O₂ – газ без цвета и запаха, плотность 1,42897 г/л, $t_{пл}$ –218,6 °С, $t_{кип}$ –182,96 °С. Химически самый активный (после фтора) неметалл. С большинством других элементов (водородом, галогенами, серой, многими металлами и т. д.) взаимодействует непосредственно (окисление) и, как правило, с выделением энергии. При повышении температуры скорость окисления возрастает и может начаться горение. Животные и растения получают необходимую для жизни энергию за счет биологического окисления различных веществ кислородом, поступающим в организмы при дыхании. Самый распространенный на Земле элемент; в виде соединений составляет ок. 1/2 массы земной коры; входит в состав воды (88,8% по массе) и многих тканей живых организмов (ок. 70% по массе). Свободный кислород атмосферы (20,95% по объему) образовался и сохраняется благодаря фотосинтезу. Кислород (или обогащенный им воздух) применяется в металлургии, химической промышленности, в медицине, кислородно-дыхательный аппаратах. Жидкий кислород – компонент ракетного топлива.

КИСЛОТНОСТЬ ПОЧВЫ, свойство почвы, обусловленное наличием водородных ионов в почвенном растворе и обменных ионов водорода и алюминия в почвенном поглощающем комплексе. Повышенная кислотность почвы нейтрализуется известкованием.

КИСЛОТНЫЕ ДОЖДИ (кислые дожди), атмосферные осадки (в т. ч. снег), подкисленные (рН ниже 5,6) из-за повышенного содержания в воздухе промышленных выбросов, главным образом SO₂, NO₂, HCl и др. В результате попадания кислотных дождей в поверхностный слой почвы и водоемы развивается подкисление, что приводит к деградации экосистем, гибели отдельных видов рыб и др. водных организмов, сказывается на плодородии почв, снижении прироста лесов и их усыхании. Кислотные дожди особенно характерны для стран Зап. и Сев. Европы, для США, Канады, промышленных районов Российской Федерации, Украины и др.

КИСЛОТНЫЕ КРАСИТЕЛИ, растворимые в воде органические красители, содержащие в молекуле сульфо- или карбоксильную группу. Применяют для крашения шерсти, шелка, полиамидных волокон, а также кожи, бумаги, изготовления чернил.

КИСЛОТОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ (кислотоупорные материалы), обладают способностью противостоять разрушающему действию кислот. Применяются главным образом в химической промышленности для изготовления различных емкостей, арматуры и др., а также в качестве кислотостойких герметиков и уплотнителей. Кислотостойкие материалы могут быть металлическими – высоколегированные стали и чугуны, некоторые метал-

лы и их сплавы, и неметаллическими – некоторые горные породы и цементы, керамика, стекло, резины, специальные замазки и т. д.

КИСЛОТЫ, химические соединения, обычно характеризующиеся диссоциацией в водном растворе с образованием ионов H^+ (точнее – ионов гидроксония H_3O^+). Присутствие этих ионов обуславливает характерный острый вкус кислот и их способность изменять окраску индикаторов химических. При замещении водорода кислоты металлами образуются соли. Число атомов H , способных замещаться металлом, называется основностью кислот. Известны одноосновные (HCl), двухосновные (H_2SO_4), трехосновные (H_3PO_4) кислоты. Сильные кислоты в разбавленных водных растворах полностью диссоциированы (HNO_3), слабые – лишь в незначительной степени (H_2CO_3). По современной теории кислот и оснований, к кислотам относится более широкий круг соединений, в частности и такие, которые не содержат водорода.

КОАГУЛЯНТЫ, вещества, введение которых в жидкую дисперсную систему вызывает сцепление друг с другом частиц дисперсной фазы (коагуляцию). Распространенные коагулянты – полимерные поверхностно-активные вещества, используемые для разделения сложных смесей. В медицине коагулянтами называются вещества, повышающие свертываемость крови.

КОАГУЛЯЦИЯ (от лат. *coagulatio* – свертывание, сгущение), сцепление частиц дисперсной фазы при их столкновениях в процессе броуновского движения, перемешивании или направленном перемещении в силовом (напр., электрическом) поле, введение коагулянтов. Коагуляция играет важную роль при очистке природных и сточных вод, извлечении ценных продуктов из отходов производства, выделении каучука из латекса, получении пищевых продуктов.

КОКСОВЫЙ ГАЗ, один из продуктов коксования каменного угля. Состоит из H_2 , CH_4 , CO и др. газов. Топливо (теплота сгорания $18-18,5$ МДж/м³), сырье в химической промышленности.

КОКСОХИМИЯ, изучает состав, строение, химические свойства каменного угля (см. Углекимия) и переработку его методом коксования (коксохимическое производство).

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (координационные соединения), химические соединения, в молекулах которых можно выделить центральный атом (комплексообразователь) и непосредственно связанные с ним молекулы или ионы – т. н. лиганды; количество последних (обычно 4 или 6) определяется т. н. координационным числом. Центральный атом и лиганды образуют внутреннюю сферу. Внешнюю сферу составляют ионы, заряд которых компенсирует заряд внутренней сферы. Напр., в $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ совокупность атомов в квадратных скобках – внутренняя сфера, Co – центральный атом, NH_3 – лиганды, ионы Cl – внешняя сфера. Комплексные соединения могут быть как синтетическими, так и природными (гемоглобин, хлорофилл)

КОМПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕНИЯ, минеральные вещества, содержащие 2-3 основных элемента питания растений в различных соотношениях, иногда микроэлементы. Твердые и жидкие, сложные (аммофос, нитроаммофоска и др.), сложносмешанные (смеси готовых удобрений, обработанные H_2SO_4 , HNO_3 , NH_3 и др.) и смешанные (смеси готовых удобрений).

КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ, совокупность титриметрических методов химического анализа, основанного на реакциях комплексообразования, напр. ртути с иодид-ионами (меркуриметрия), алюминия с фторид-ионами (фториметрия).

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ (хелатометрия), титриметрический метод химического анализа, основанный на образовании прочных комплексных соединений металлов с комплексонами.

КОМПЛЕКСОНЫ, органические хелатообразующие соединения, главным образом аминокислоты и их производные. Применяются в комплексонометрии, для умягчения воды, лечения профессиональных интоксикаций (преимущественно металлами и их соединениями) и т. д.

КРЕМНЕЗЕМ, то же, что кремния диоксид.

КРЕМНЕФТОРИДЫ (фторосиликаты), соли кремнефтористоводородной кислоты. Кремнефториды натрия Na_2SiF_6 применяют в производстве кислотоупорных цементов, эмалей. Кремнефториды магния, цинка, алюминия (флюаты) используют для придания водонепроницаемости строительному камню. Ядовиты.

КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА, H_2SiF_6 , сильная двухосновная кислота. Существует лишь в водном растворе. Применяют для получения кремнефторидов. Ядовита.

КРЕМНИЕВЫЕ КИСЛОТЫ, слабые кислоты состава $nSiO_2 \cdot mH_2O$. В воде растворимы плохо. Природные кремниевые кислоты – опал, трепел, диатомит, кремнь. Применяют в бумажной и текстильной промышленности.

КРЕМНИЙ (лат. Silicium), Si, химический элемент IV группы периодической системы, атомный номер 14, атомная масса 28,0855. Темно-серые кристаллы с металлическим блеском; плотность $2,33 \text{ г/см}^3$, $t_{пл}$ $1415 \text{ }^\circ\text{C}$. Стоек к химическим воздействиям. Составляет 27,6% массы земной коры (2-е место среди элементов), главные минералы – кремнезем и силикаты. Один из важнейших полупроводниковых материалов (транзисторы, термисторы, фотоэлементы). Составная часть многих сталей и других сплавов (повышает механическую прочность и устойчивость к коррозии, улучшает литейные свойства).

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ (силиконовые масла), один из видов кремнийорганических полимеров. Применяются в качестве гидравлических жидкостей, гидрофобизаторов, смазок и др.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ (силиконовые каучуки), один из видов кремнийорганических полимеров невысокой молекулярной массы. Применяются в производстве оболочек проводов и кабелей, трубок для пе-

реливания крови, протезов (напр., искусственных клапанов сердца) и др. Жидкие кремнийорганические каучуки – герметики.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПЛАСТИКИ, один из видов кремнийорганических полимеров. Применяются в производстве электроизоляционных лаков, компаундов, клеев, стеклопластиков и др.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ (силиконы), синтетические полимеры, в молекулах которых содержатся атомы кремния и углерода. Наибольшее значение в промышленности имеют полиорганосилоксаны (полисилоксаны), основная молекулярная цепь которых построена из чередующихся атомов кремния и кислорода, а атомы углерода входят в состав боковых (обрамляющих) групп, связанных с атомом кремния: $\text{HO}[-\text{Si}(\text{R}, \text{R}')-\text{O}-\text{Si}(\text{R}, \text{R}')-\text{O}]_n\text{H}$ (R, R' – органические радикалы, напр. CH_3-). В зависимости от молекулярной массы кремнийорганические полимеры – вязкие бесцветные жидкости (кремнийорганические жидкости), твердые эластичные вещества (кремнийорганические каучуки) или хрупкие продукты (кремнийорганические пластики). Наиболее важные свойства кремнийорганических полимеров – хорошие диэлектрические характеристики, высокая термостойкость, гидрофобность, физиологическая инертность; некоторые каучуки морозостойки.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, соединения, содержащие в молекуле атом кремния, связанный с атомом углерода непосредственно или через атомы других элементов (O, N, S и др.).

КРЕМНИСТЫЕ ПОРОДЫ (силициты), группа осадочных горных пород, сложенная минералами кремнезема (SiO_2): опалом, халцедоном и кварцем. Различают хемогенные (кремнистый туф), органогенные (диатомит, радиолярит, спонголит) и криптогенные (опока, трепел) кремнистые породы.

КРЕМНИЯ ДИОКСИД (кремнезем), SiO_2 , бесцветные кристаллы, $t_{\text{пл}} 1728$ °C, обладают высокой твердостью и прочностью. В природе – минерал кварц. Кремния диоксид применяют в производстве стекла, керамики, абразивов, бетонных изделий, для получения кремния, как наполнитель в производстве резин, в хроматографии и др.; кристаллы кварца – в радиотехнике и ультразвуковых установках.

КРЕМНИЯ КАРБИД, то же, что карборунд.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, процесс образования кристаллов из паров, растворов, расплавов, из вещества в другом кристаллическом или аморфном состоянии. Кристаллизация начинается при достижении некоторого предельного условия, напр., переохлаждения жидкости или пересыщения пара, когда практически мгновенно возникает множество мелких кристалликов – центров кристаллизации. Кристаллики растут, присоединяя атомы или молекулы из жидкости или пара. Рост граней кристалла происходит послойно, края незавершенных атомных слоев (ступени) при росте движутся вдоль грани. Зависимость скорости роста от условий кристаллизации приводит к разнообразию форм роста и структуры кристаллов (многогранные,

пластинчатые, игольчатые, скелетные, дендритные и другие формы, карандашные структуры и т. д.). В процессе кристаллизации неизбежно возникают различные дефекты.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА, пространственное периодическое расположение атомов или ионов в кристалле. Точки кристаллической решетки, в которых расположены атомы или ионы, называются узлами кристаллической решетки.

КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ, кристаллические вещества, включающие молекулы воды, напр. гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При нагревании кристаллогидраты теряют воду.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ (от кристаллы и ...графия), наука о кристаллическом состоянии вещества. Изучает симметрию, строение, образование и свойства кристаллов. Зародилась в древности и развивалась в тесной связи с минералогией как наука, устанавливающая законы огранения кристаллов (Р. Ж. Гаюи, 1784). В дальнейшем была развита теория симметрии внешней формы кристаллов (А. В. Гадолин, 1867) и их внутреннего строения (Е. С. Федоров, 1890, А. Шенфлис, 1891). Совокупность методов описания внешних форм кристаллов и их закономерности составляют содержание геометрической кристаллографии. Структурная кристаллография исследует атомно-молекулярное строение кристаллов методами рентгеноструктурного анализа, электронографии, нейтронографии. Ее развитие связано с именами М. Лауэ, У. Г. Брэгга и У. Л. Брэгга, Л. Полинга, Н. В. Белова, А. В. Шубникова и др.

КРИСТАЛЛОФОСФОРЫ (от кристаллы и греч . phos – свет, phoros – несущий), неорганические кристаллические люминофоры. Люминесцируют под действием света, потока электронов, электрического тока, радиоактивного излучения. Применяются в люминесцентных лампах, экранах электронно-лучевых приборов, сцинтилляционных счетчиках, полупроводниковых лазерах.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ РАДИУС, приписывается атомам или ионам в кристалле, если представлять кристалл состоящим из соприкасающихся твердых шаров. Межатомное расстояние равно сумме кристаллохимических радиусов, зависящих от сорта атома и типа химической связи.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ, изучает зависимость структуры и свойств кристаллов от их химического состава.

КРИСТАЛЛЫ (от греч . krystallos, первонач. – лед), твердые тела, атомы или молекулы которых образуют упорядоченную периодическую структуру (кристаллическую решетку). Кристаллы обладают симметрией атомной структуры, соответствующей ей симметрией внешней формы, а также анизотропией физических свойств (см. Симметрия кристаллов). Кристаллы – равновесное состояние твердых тел: каждому веществу, находящемуся при данных температуре и давлении, в кристаллическом состоянии соответствует определенная атомная структура. При изменении внешних условий

структура кристаллов может измениться (Полиморфизм). Большинство природных и технических твердых материалов являются поликристаллами, одиночные кристаллы называются монокристаллами.

КЮРИЙ (лат. Curium), Cm, химический элемент III группы периодической системы, атомный номер 96, относится к актиноидам. Радиоактивен, наиболее устойчивый изотоп ^{247}Cm (период полураспада более $1,58 \cdot 10^7$ лет). Назван в честь П. Кюри и М. Склодовской-Кюри. Серебристый металл, плотность $13,51 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 1358 \text{ }^\circ\text{C}$. Получен искусственно в 1944 американскими физиками. Изотоп ^{241}Cm применяют в ядерных батареях, напр., на космических аппаратах.

Л

ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, раздел оптической спектроскопии, в основе которого лежит использование лазерного излучения. С помощью лазеров удается стимулировать определенные квантовые переходы в атомах и молекулах. Преимущества лазерной спектроскопии – высокое спектральное разрешение, высокая чувствительность регистрации атомов и молекул в веществе, возможность исследования малых количеств вещества и осуществления спектрального анализа на значительных расстояниях (напр., в атмосфере).

ЛАЗЕРНАЯ ХИМИЯ, изучает химические процессы, стимулируемые лазерным излучением. С помощью лазеров возможно разделение изотопов, получение особо чистых и некоторых дорогостоящих веществ, в т. ч. для микроэлектроники.

ЛАКМУС (от нидер. lakmoes), красящее вещество, добываемое из некоторых лишайников. Водный раствор применяют как индикатор при кислотно-основном титровании (в кислой среде окрашен в красный, в щелочной – в синий цвет).

ЛАВУАЗЬЕ (Lavoisier) Антуан Лоран (1743-94), французский химик, один из основоположников современной химии. Систематически применял в химических исследованиях количественные методы. Выяснил роль кислорода в процессах горения, окисления и дыхания (1772-77), чем опроверг теорию флогистона. Один из основателей термохимии. Руководил разработкой новой химической номенклатуры (1786-87). Автор классического курса «Начальный учебник химии» (1789). В 1768-91 генеральный откупщик; во время Французской революции по суду революционного трибунала в числе других откупщиков гильотинирован.

ЛАНТАНОИДЫ (лантаниды), семейство из 14 химических элементов (металлов) с атомными номерами 58 – 71. В периодической системе Менделеева следуют за лантаном. Очень сходны по химическим и физическим свойствам, что объясняется близостью строения электронных оболочек. Входят в группу редкоземельных элементов.

ЛЕ ШАТЕЛЬЕ (Le Chatelier) Анри Луи (1850-1936), французский физико-химик и металлург иностранный член-корреспондент РАН (1917; ино-

странный член-корреспондент Петербургской АН с 1913) и иностранный почетный член АН СССР (1926). Сформулировал (1884) общий закон смещения термодинамического равновесия (Ле Шателье – Брауна принцип). Исследовал процессы при высоких температурах, металлические сплавы, сконструировал металлографический микроскоп.

ЛИБИХ (Liebig) Юстус (1803-73), немецкий химик, основатель научной школы, один из создателей агрохимии, иностранный член-корреспондент Петербургской АН (1830). Открыл (1823) изомерию. Получил ряд органических соединений. Один из создателей теории радикалов. Автор химической теории брожения и гниения, теории минерального питания растений.

ЛИГАНДЫ (от лат. ligo - связываю), в комплексных соединениях молекулы или ионы, связанные с центральным атомом (комплексобразователем), напр. в соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ центральный атом – Co, а лиганды – молекулы NH_3 .

ЛИТИЙ (лат. Lithium), Li, химический элемент I группы периодической системы, атомный номер 3, атомная масса 6,941, относится к щелочным металлам. Название от греч. lithos – камень (открыт в минерале петалите). Серебристо-белый, самый легкий из металлов; плотность $0,533 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 180,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Химически очень активен, окисляется при обычной температуре; реагирует с азотом, образуя нитрид Li_3N . Минералы – сподумен, лепидолит и др. Изотоп Li – единственный промышленный источник для производства трития. Литий используют для раскисления, легирования и модифицирования сплавов (напр., аэрона, склерона), как теплоноситель в ядерных реакторах, компонент сплавов на основе Mg и Al, анод в химических источниках тока; некоторые соединения лития входят в состав пластичных смазок, специальных стекол, термостойкой керамики, используются в медицине.

ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат в молекуле атом лития, непосредственно связанный с атомом углерода. Применяются как катализаторы полимеризации (бутиллитий $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ и др.) при получении бутадиеновых и изопреновых каучуков, в органическом синтезе.

ЛИТИЯ ГИДРОКСИД, LiOH, сильное основание (щелочь). Бесцветные кристаллы. Хорошо растворим в воде. Применяют: в щелочных аккумуляторах, для получения смазок; соединения лития, как поглотитель CO_2 в противогазах, подводных лодках, самолетах и космических кораблях.

ЛОМОНОСОВ Михаил Васильевич (1711-65), первый российский ученый-естествоиспытатель мирового значения, поэт, заложивший основы современного русского литературного языка, художник, историк, поборник развития отечественного просвещения, науки и экономики. Родился 8(19) ноября в д. Денисовка (ныне с. Ломоносово) в семье помора. В 19 лет ушел учиться (с 1731 в Славяно-греко-латинской академии в Москве, с 1735 в Академическом университете в Санкт-Петербурге, в 1736-41 в Германии). С 1742 адъюнкт, с 1745 академик Петербургской АН. В 1748 основал при

АН первую в России химическую лабораторию. По инициативе Ломоносова основан Московский университет (1755). Открытия Ломоносова обогатили многие отрасли знания. Развивал атомно-молекулярные представления о строении вещества. В период господства теории теплорода утверждал, что теплота обусловлена движением корпускул. Сформулировал принцип сохранения материи и движения. Исключил флогистон из числа химических агентов. Заложил основы физической химии. Исследовал атмосферное электричество и силу тяжести. Выдвинул учение о цвете. Создал ряд оптических приборов. Открыл атмосферу на Венере. Описал строение Земли, объяснил происхождение многих полезных ископаемых и минералов. Опубликовал руководство по металлургии. Подчеркивал важность исследования Северного морского пути, освоения Сибири. Будучи сторонником деизма, материалистически рассматривал явления природы. Автор трудов по русской истории, критиковал норманнскую теорию. Крупнейший русский поэт-просветитель 18 в., один из основоположников силлабо-тонического стихосложения. Создатель русской оды философского и высокого гражданского звучания. Автор поэм, поэтических посланий, трагедий, сатир, фундаментальных филологических трудов и научной грамматики русского языка. Возродил искусство мозаики и производство смальты, создал с учениками мозаичные картины. Член Академии художеств (1763). Похоронен в Санкт-Петербурге в Некрополе 18 в.

ЛОШМИДТА ЧИСЛО (обозначается N_L), число молекул в 1 см^3 идеального газа при нормальных условиях. $N_L = 2,68 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Впервые (1865) определено австрийским физиком Й. Лошмидтом (J. Loschmidt, 1821-95).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ, метод капиллярной дефектоскопии, основанный на проникновении в поверхностные макродефекты специальных индикаторных веществ (пенетрантов), в состав которых входят люминофоры.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ, химический анализ вещества по характеру его люминесценции. Количественный люминесцентный анализ производят по интенсивности линий в спектре люминесценции, качественный – по виду ее спектра. К люминесцентному анализу относят также сортовой анализ, позволяющий отличать внешне схожие объекты (напр., раковые клетки от здоровых) по характеру их люминесценции.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ (от лат. *lumen*, родительный падеж *luminis* – свет и *escent* – суффикс, означающий слабое действие), свечение веществ, избыточное над их тепловым излучением при данной температуре и возбужденное какими-либо источниками энергии. Возникает под действием света, радиоактивного и рентгеновского излучений, электрического поля, при химических реакциях и при механических воздействиях. Примеры люминесценции – свечение гниющего дерева, некоторых насекомых, экрана телевизора. По механизму различают резонансную, спонтанную, вынужденную и рекомбинационную люминесценцию, по длительности - флуорес-

ценцию (кратковременную люминесценцию) и фосфоресценцию (длительную люминесценцию).

ЛЮМИНОФОРЫ (от лат. *lumen* – свет и греч. *phoros* – несущий), органические и неорганические вещества, способные светиться (люминесцировать) под действием внешних факторов (см. Люминесценция). Важнейший вид люминофоров – кристаллофосфоры. Люминофоры используют в люминесцентном анализе, производстве светящихся красок и т. д.

ЛЯПИС, серебра нитрат.

М

МАГНИЙ (лат. *Magnesium*), Mg, химический элемент II группы периодической системы, атомный номер 12, атомная масса 24,305. Название от новолатинского *magnesia* – магнезия. Серебристый металл, очень легкий и прочный; плотность 1,74 г/см³, $t_{пл}$ 650 °С. На воздухе покрывается защитной оксидной пленкой; подожженная тонкая стружка и порошок магния горят ярким белым пламенем. По распространенности в земной коре занимает среди элементов 8-е место (минералы магнезит, доломит, карналлит). Применяется главным образом в производстве легких сплавов, для раскисления и обессеривания некоторых металлов, для восстановления Hf, Ti, U, Zr и др. металлов из соединений (металлотермия), как компонент осветительных и зажигательных составов для снарядов и ракет.

МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат в молекуле атом магния, непосредственно связанный с атомом углерода. Известны магнийорганические соединения типа R₂Mg и RMgX, где R – органический радикал, X – галоген. Применяются для получения других металлоорганических и различных органических соединений.

МАКРОМОЛЕКУЛА, молекула полимера. Содержит большое число (от сотен до миллионов) атомов, соединенных химическими связями. Способна изменять форму в результате теплового движения или действия внешних сил (т. н. гибкость макромолекулы).

МАНГАНАТЫ, соли марганцевой кислоты HMnO₄ – перманганаты, фиолетово-черные кристаллы, а также марганцеватой H₂MnO₄ и марганцоватистой H₃MnO₄ к-т - зеленые кристаллы. Растворяются в воде. Окислители. Наиболее распространена соль – калия перманганат («марганцовка»).

МАРГАНЕЦ (лат. *Manganum*), Mn, химический элемент VII группы периодической системы, атомный номер 25, атомная масса 54,9380. Название от немецкого *Manganerz* – марганцевая руда. Серебристо-белый металл; плотность 7,44 г/см³, $t_{пл}$ 1244 °С. Минералы – пиролюзит, псиломелан, манганит и др.; огромны запасы марганца на дне океанов (железомарганцевые конкреции). Марганец в виде сплавов с железом (ферромарганец) и кремнием (силикомарганец) идет на производство рельсовой и конструкционной стали; им легируют сплавы на основе алюминия, магния и меди.

МАРГАНЦА ОКСИДЫ: MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO₂, Mn₂O₇ (т. н. марганцевый ангидрид), Mn₅O₈. Встречаются в природе, напр. MnO₂ - пиролюзит

– исходный продукт для получения марганца и его соединений. MnO_2 применяется в производстве элементов Лекланше, катализаторов, как окислитель.

МЕДИ КАРБОНАТ, $CuCO_3$. Из водных растворов кристаллизуются основные карбонаты: $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (минерал малахит) – темно-зеленые кристаллы; $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (минерал азурит) – синие кристаллы.

МЕДИ СУЛЬФАТ (серноокислая медь), $CuSO_4$, бесцветные кристаллы. Растворяется в воде. Из водных растворов кристаллизуется $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – медный купорос (ярко-синего цвета), который применяется в сельском хозяйстве (для борьбы с вредителями и для протравливания зерна) и при получении минеральных красок.

МЕДИ СУЛЬФИДЫ, Cu_2S и CuS . Черные кристаллы, нерастворимые в воде. В природе встречаются в виде минералов халькозина Cu_2S и ковеллина CuS . Сырье в производстве меди и ее сульфата.

МЕДНЫЕ РУДЫ. Промышленные минералы: медь самородная, борнит, халькопирит, халькозин, ковеллин, блеклые руды, куприт, брошантит и др. Основные промышленные типы руд: прожилково-вкрапленные (0,3-2% Cu), медистые песчаники и сланцы (1-5% Cu). Общие мировые запасы ок. 1 млрд. т меди (1993). Главные добывающие страны – Чили, США, Канада, Замбия, Заир, Перу.

МЕДЬ (лат. Cuprum), Cu, химический элемент I группы периодической системы Менделеева, атомный номер 29, атомная масса 63,546. Металл красного (в изломе розового) цвета, ковкий и мягкий; хороший проводник тепла и электричества (уступает только серебру); плотность $8,92 \text{ г/см}^3$, $t_{пл}$ $1083,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Химически малоактивен; в атмосфере, содержащей CO_2 , пары H_2O и др., покрывается патиной – зеленоватой пленкой основного карбоната (ядовит). Из минералов важны борнит, халькопирит, халькозин, ковеллин, малахит; встречается также самородная медь. Главное применение – производство электрических проводов. Из меди изготавливают теплообменники, трубопроводы. Более 30% меди идет на сплавы.

МЕДЬ САМОРОДНАЯ, минерал класса самородных элементов, Cu. Примеси Fe, Ag, Au. Медно-красные кристаллы, дендриты и др. выделения, сплошные массы. Твердость 2,5-3; плотность $8,4-8,9 \text{ г/см}^3$. Гидротермального и гипергенного происхождения. Входит в состав медных руд.

МЕНДЕЛЕВИЙ (лат. Mendeleevium), Md, химический элемент III группы периодической системы Менделеева, атомный номер 101, атомная масса 258,0986, относится к актиноидам. Радиоактивен, наиболее устойчивый изотоп ^{258}Md (период полураспада 56 сут). Назван по имени Д. И. Менделеева. Получен искусственно.

МЕНДЕЛЕЕВ Дмитрий Иванович (1834-1907), российский химик, разносторонний ученый, педагог. Открыл (1869) периодический закон химических элементов – один из основных законов естествознания. Оставил св. 500 печатных трудов, среди которых классические «Основы химии» (ч. 1-

2, 1869-71, 13 изд., 1947) – первое стройное изложение неорганической химии. Автор фундаментальных исследований по химии, химической технологии, физике, метрологии, воздухоплаванию, метеорологии, сельскому хозяйству, экономике, народному просвещению и др., тесно связанных с потребностями развития производительных сил России. Заложил основы теории растворов, предложил промышленный способ фракционного разделения нефти, изобрел вид бездымного пороха, пропагандировал использование минеральных удобрений, орошение засушливых земель. Один из инициаторов создания Русского химического общества (1868). Профессор Петербургского университета (1865-90), ушел в отставку в знак протеста против притеснения студенчества. С 1876 член-корреспондент Петербургской АН, в 1880 выдвигался в академики, но был забаллотирован, что вызвало резкий общественный протест. Организатор и первый директор (1893) Главной палаты мер и весов (ныне ВНИИ метрологии им. Менделеева).

МЕТАН, CH_4 , бесцветный газ, $t_{\text{кип}} -164$ °С. Основной компонент природных (77-99%), попутных нефтяных (31-90%), рудничного и болотного газов. Горит бесцветным пламенем. С воздухом образует взрывоопасные смеси. Сырье для получения многих ценных продуктов химической промышленности – формальдегида, ацетилена, сероуглерода, хлороформа, синильной кислоты, сажи. Применяется как топливо.

МЕТИЛОВЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ (метилоранж, гелиантин), азокраситель. Водный раствор применяется в аналитической химии как индикатор кислотного-основного титрования (переход окраски при $\text{pH} = 3,1-4,4$ – от красной до оранжево-желтой).

МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ (метанол, древесный спирт), CH_3OH , бесцветная жидкость со слабым спиртовым запахом, $t_{\text{кип}} 64,5$ °С. Сырье в производстве формальдегида, сложных эфиров, напр. диметилтерефталата, и др. продуктов; растворитель. Яд, действующий на нервную и сосудистую системы, прием внутрь 5-10 мл может привести к тяжелому отравлению, слепоте, а 30 мл – к смертельному исходу.

МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}-(\text{OCH}_3)_x]_n$, продукт взаимодействия щелочной целлюлозы с метилхлоридом; твердое вещество белого цвета. Применяется главным образом в виде водных растворов для получения пленок, клеев, как стабилизатор кремов, загуститель соков и полиграфических красок, для мелования бумаги и др.

МЕТИЛЭТИЛКЕТОН, $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$, бесцветная жидкость, $t_{\text{кип}} 79,6$ °С. Растворитель и сырье в органическом синтезе.

МЕТИОНИН, $\text{CH}_3(\text{S})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, алифатическая аминокислота. Входит в состав белков. Служит в организме донором метильных групп ($-\text{CH}_3$) при биосинтезе холина, адреналина и других биологически важных веществ, а также источником серы при биосинтезе цистеина. Незаменимая

аминокислота. Синтетический метионин применяют для обогащения кормов, пищи и как медицинский препарат.

МЕХАНОХИМИЯ, изучает химические превращения веществ при механических воздействиях: в процессах механической обработки (в мельницах, дезинтеграторах, на вальцах, экструдерах и т. п.), пластического деформирования, трения, ударного сжатия, воздействия ультразвуком и др. Механохимическим методом производят деструкцию полимеров, синтез интерметаллидов и ферритов, получают аморфные сплавы, активируют порошковые материалы (адсорбенты, наполнители, вяжущие материалы, удобрения и др.).

МИКРОСТРУКТУРА (от микро ... и лат. *structura* – строение) материала, строение материала (металла и сплавов, керамики, бетона), выявляемое с помощью микроскопа (оптического или электронного). Часть микроструктуры, имеющая однообразное строение, называется структурной составляющей.

МОЛЕКУЛА (новолат. *molecula*, уменьшит. от лат. *moles* – масса), микрочастица, образованная из атомов и способная к самостоятельному существованию. Имеет постоянный состав входящих в нее атомных ядер и фиксированное число электронов и обладает совокупностью свойств, позволяющих отличать молекулы одного вида от молекул другого. Число атомов в молекуле может быть различным: от двух до сотен тысяч (напр., в молекуле белков); состав и расположение атомов в молекуле передает формула химическая. Молекулярное строение вещества устанавливается рентгеноструктурным анализом, электронографией, масс-спектрометрией, электронным парамагнитным резонансом (ЭПР), ядерным магнитным резонансом (ЯМР) и другими методами.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ БИОЛОГИЯ, исследует основные свойства и проявления жизни на молекулярном уровне. Выясняет, каким образом и в какой мере рост и развитие организмов, хранение и передача наследственной информации, превращение энергии в живых клетках и др. явления обусловлены структурой и свойствами биологически важных макромолекул (главным образом белков и нуклеиновых кислот). Тесно связана с биохимией и биофизикой, а исторически также с генетикой и микробиологией. Возникновение молекулярной биологии обычно относят к 1953, когда Дж. Уотсон и Ф. Крик предложили модель двойной спирали ДНК. В СССР молекулярная биология сформировалась главным образом благодаря трудам научных школ А. Н. Белозерского и В. А. Энгельгардта. Часто молекулярную биологию, включающую молекулярную генетику, объединяют с биохимией и биофизикой в физико-химическую биологию.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ГЕНЕТИКА, изучает молекулярные основы наследственности и изменчивости организмов. Возникла в 40-50-х гг. 20 в. в результате использования идей и методов физики и химии для решения генетических проблем. Основные достижения молекулярной генетики - уста-

новление химической структуры гена (1953), расшифровка способов записи и реализации наследственной информации в организме, разработка методов генетической инженерии.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА, масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы. Практически равна сумме масс всех атомов, из которых состоит молекула. Величины молекулярной массы используются в химических, физических и химико-технических расчетах. В химии используют понятие молярная масса – масса 1 моль вещества в граммах.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА, микропористые тела, избирательно поглощающие из окружающей среды вещества, размеры молекул которых меньше размеров микропор. К ним относятся природные и синтетические цеолиты. Молекулярные сита позволяют производить адсорбционное разделение смесей веществ в газообразной и жидкой фазах.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ, оптические спектры испускания, поглощения и рассеяния света, принадлежащие свободным или слабо связанным молекулам. Состоят из спектральных полос и линий, структура и расположение которых типичны для испускающих их молекул. Возникают при квантовых переходах между электронными, колебательными и вращательными уровнями энергии молекул. Соответственно различают электронные, колебательные и вращательные молекулярные спектры. Усложняются с увеличением числа атомов в молекуле. По молекулярным спектрам изучают структуру, состояния, свойства молекул, а также осуществляют молекулярный спектральный анализ вещества.

МОЛИБДАТЫ, соли молибденовых кислот (H_2MoO_4 , H_6MoO_6 , полимолибденовых и др.). Молибдаты кальция $CaMoO_4$ применяют для легирования сталей. Парамолибдат аммония $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot xH_2O$ реагирует с восстановителями (Zn , $SnCl_2$) с образованием соединений различного состава (напр., $Mo_8O_{23} \cdot 8H_2O$) голубого или синего цвета (краска молибденовая синь); этим пользуются для окраски тканей и в аналитической химии.

МОЛИБДАТЫ ПРИРОДНЫЕ, группа минералов, соли молибденовой кислоты. Ок. 20 минералов. Образуются в основном в зоне окисления сульфидных и молибдено-урановых месторождений. Главные минералы - повеллит, вульфенит.

МОЛИБДЕН (лат. Molybdaenum), Mo, химический элемент VI группы периодической системы, атомный номер 42, атомная масса 95,94. Название от греческого molybdos – свинец (по сходству минералов Mo и Pb). Светло-серый металл, плотность 10,2 г/см³, $t_{пл}$ 2623 °С. Химически стоек (на воздухе окисляется при температуре выше 400 °С). Главный минерал – молибденит. Более 75% молибдена применяют для легирования чугунов и сталей, используемых в авиа- и автомобилестроении, при изготовлении лопаток турбин и др. Весьма перспективны жаропрочные (для реактивных двигателей) и кислотоупорные (аппараты химической промышленности) сплавы; так, сплав Fe-Ni-Mo стоек ко всем кислотам (кроме HF) до 100 °С.

Важный конструкционный материал в производстве нитей для электрических ламп и катодов для электровакуумных приборов. Оксиды MoO_2 , MoO_3 – катализаторы нефтехимических и др. процессов.

МОЛИБДЕНА ДИСУЛЬФИД, MoS_2 , серые кристаллы с очень низким коэффициентом трения. В природе – минерал молибденит. Молибдена дисульфид служит твердой смазкой для трущихся частей механизмов.

МОЛИБДЕНА ОКСИДЫ: MoO_2 , MoO_3 и др. Кристаллы; MoO_3 плохо растворяется в воде, MoO_2 не растворяется. Оксиды молибдена – промежуточные продукты в производстве молибдена, его сплавов. MoO_3 – компонент эмалей, глазури, катализатор в производстве синтетического топлива, петролейного эфира и др. MoO_2 – катализатор гидрирования нефти и др.

МОЛИБДЕНИРОВАНИЕ, нанесение тонкого слоя молибдена на поверхность металлических изделий (главным образом из стали, титана, ниобия) для повышения твердости, поверхностной прочности, коррозионной стойкости, а с дополнительным силицированием – и жаростойкости.

МОЛИБДЕНИТ (молибденовый блеск), минерал класса сульфидов, MoS_2 ; примеси Se, Re и др. Свинцово-серые чешуйчатые агрегаты; вкрапленность в кварце. Твердость 1-1,5; плотность 4,6-5,0 г/см³. Встречается в грейзенах, скарнах, пегматитах, гидротермальных жилах. Главная руда молибдена.

МОЛЬ, единица количества вещества СИ, обозначается моль. В 1 моль содержится столько молекул (атомов, ионов или каких-либо др. структурных элементов вещества), сколько атомов содержится в 0,012 кг ¹²C (углерода с атомной массой 12), т. е. $6,022 \cdot 10^{23}$.

Н

НАТР ЕДКИЙ, то же, что натрия гидроксид.

НАТРИЕВАЯ СЕЛИТРА, то же, что натрия нитрат.

НАТРИЙ (лат. Natrium), Na, химический элемент I группы периодической системы Менделеева, атомный номер 11, атомная масса 22,98977; относится к щелочным металлам. Название (от араб. натрун) первоначально относилось к природной соде. Серебристо-белый металл, мягкий, легкий (плотность 0,968 г/см³), легкоплавкий ($t_{\text{пл}}$ 97,86 °C). На воздухе быстро окисляется. Взаимодействие с водой может сопровождаться взрывом. Занимает 6-е место по распространенности в земной коре (минералы галит, мирабилит и др.) и 1-е среди металлических элементов в Мировом ок. Применяют для получения чистых металлов (K, Zr, Ta и др.), как теплоноситель в ядерных реакторах (сплав с калием) и источник свечения в натриевых лампах. Натрий участвует в минеральном обмене всех живых организмов.

НАТРИЯ БРОМИД, NaBr, бесцветные кристаллы. Растворяется в воде. Применяют в производстве светочувствительных фотоматериалов и в медицине.

НАТРИЯ ГИДРОКАРБОНАТ, питьевая или пищевая сода NaHCO_3 .

НАТРИЯ ГИДРОКСИД (едкий натр, каустическая сода), NaOH , сильное основание (щелочь). Бесцветные кристаллы (технический продукт – белая непрозрачная масса). Гигроскопичен, легко и с сильным разогреванием растворяется в воде. Применяют в химической, текстильной, мыловаренной и многих других отраслях промышленности. На коже человека вызывает сильные ожоги, особенно опасно попадание в глаза.

НАТРИЯ ИОДИД, NaI , бесцветные кристаллы, на свету желтеет. Гигроскопичен, растворяется в воде. Применяют в медицине и ветеринарии.

НАТРИЯ КАРБОНАТ, то же, что кальцинированная сода.

НАТРИЯ НИТРАТ (натриевая селитра, NaNO_3 , бесцветные кристаллы. Гигроскопичен, растворяется в воде. Природный нитрат натрия называется чилийской селитрой. Азотное удобрение (16% N).

НАТРИЯ НИТРИТ, NaNO_2 , бесцветные или желтоватые кристаллы. Растворяется в воде. Применяют в производстве азокрасителей и в медицине, как консервант пищевых продуктов.

НАТРИЯ ПЕРОКСИД, Na_2O_2 , бесцветные кристаллы (технический продукт слабо-желтый). Сильный окислитель, при нагревании выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается с выделением O_2 ; содержание т. н. активного кислорода 20,5%. Применяют для отбеливания тканей, бумаги, для регенерации кислорода в подводных лодках, дыхательных приборах.

НАТРИЯ ПЕРОКСОБОРАТ, $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x = 6, 8$. Бесцветные кристаллы. Растворяется в воде. Отбеливатель для тканей, соломы, компонент моющих и лекарственных средств, зубных порошков, косметических препаратов, окислитель при крашении кубовыми и сернистыми красителями.

НАТРИЯ СУЛЬФАТ, Na_2SO_4 , бесцветные кристаллы. Растворяется в воде. Кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – минерал мирабилит (глауберова соль). Применяют в стекольной, целлюлозной, текстильной, мыловаренной промышленности, в цветной металлургии, в медицине и ветеринарии.

НАТРИЯ ТИОСУЛЬФАТ, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, бесцветные кристаллы. Растворяется в воде. Кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ применяют в фотографии как фиксаж, в текстильной промышленности для связывания остатков хлора после отбелики, в аналитической химии, медицине.

НАТРИЯ ФОСФАТЫ, натриевые соли фосфорных кислот, напр. ортофосфат Na_3PO_4 , пирофосфат $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, конденсированные $(\text{NaPO}_3)_n$. Кристаллы или стеклообразные вещества. Растворяются в воде. Компоненты моющих средств, умягчители воды, текстильно-вспомогательные вещества. Натрия фосфаты применяют в производстве стекла, при обогащении руд, в пищевой промышленности, фотографии и др.

НАТРИЯ ФТОРИД, NaF , бесцветные кристаллы. Растворяется в воде. Служит для консервирования древесины, входит в состав эмалей.

НАТРИЯ ХЛОРИД (поваренная соль), NaCl , бесцветные кристаллы. Растворяется в воде. В природе натрия хлорид широко распространен в виде

каменной соли (галита), содержится в морской воде. Важная пищевая приправа; идет на получение едкого натра, хлора, соды.

НЕОН (лат. Neon), Ne, химический элемент VIII группы периодической системы, атомный номер 10, атомная масса 20,179, относится к благородным газам. Название от греческого neos – новый. Плотность 0,900 г/л, $t_{\text{кип}} -246,08$ °С. Применяют в газоразрядных источниках света – неоновых лампах и газосветных трубках.

НИКЕЛИН, минерал класса арсенидов NiAs. Примеси Fe, Co, Sb, S. Медно-красные агрегаты. Твердость 5,5-6,0; плотность 7,6-7,8 г/см³. По происхождению низкотемпературный, гидротермальный. Руда никеля (при значительном скоплении).

НИКЕЛИРОВАНИЕ, электрическое или химическое нанесение тонкого слоя никеля на поверхность изделий (главным образом металлических - из стали и сплавов на основе Cu, Zn, Al) для повышения коррозионной стойкости и износостойкости, а также в защитно-декоративных целях.

НИКЕЛЬ (лат. Niccolum), Ni, химический элемент VIII группы периодической системы, атомный номер 28, атомная масса 58,69. Название от немецкого Nickel – имя злого духа, якобы мешавшего горнякам. Серебристо-белый металл; плотность 8,90 г/см³, $t_{\text{пл}} 1455$ °С; ферромагнитен (точка Кюри 358 °С). Очень стоек к действию воздуха, воды. Основные минералы – никелин, миллерит, пентландит. Ок. 80% никеля идет на никелевые сплавы. Применяют также для производства аккумуляторов, химической аппаратуры, для антикоррозионных покрытий (никелирование), как катализатор многих химических процессов.

НИКЕЛЯ СУЛЬФАТ, NiSO₄, желтые кристаллы. Растворяется в воде. Из водных растворов кристаллизуется в виде NiSO₄·7H₂O (никелевый купорос) изумрудно-зеленого цвета; применяют для получения электролитического никеля, никелирования и др.

НИОБИЙ (лат. Niobium), Nb, химический элемент V группы периодической системы, атомный номер 41, атомная масса 92,9064. Назван от имени Ниобы – дочери мифологического Тантала (близость свойств Nb и Ta). Светло-серый тугоплавкий металл, плотность 8,57 г/см³, $t_{\text{пл}} 2477$ °С, температура перехода в сверхпроводящее состояние 9,28К. Химически очень стоек. Минералы: пирохлор, колумбит, лопарит и др. Компонент химически стойких и жаростойких сталей, из которых изготавливают детали ракет, реактивных двигателей, химическую и нефтеперегонную аппаратуру. Ниобием и его сплавами покрывают тепловыделяющие элементы (ТВЭЛы) ядерных реакторов. Станнид Nb₃Sn, германид Nb₃Ge, сплавы Ниобия с Sn, Ti и Zr используют для изготовления сверхпроводящих соленоидов (Nb₃Ge – сверхпроводник с температурой перехода в сверхпроводящее состояние 23,2 К).

НИТРАТЫ, соли и эфиры азотной кислоты HNO₃. Соли – кристаллы; удобрения, протравы при крашении, компоненты взрывчатых веществ.

Нитраты аммония, щелочных и щелочноземельных металлов часто называют селитрами (см. также Аммиачная селитра, Калия нитрат). При неправильном использовании нитратов в качестве удобрений они накапливаются в сельскохозяйственных продуктах в чрезмерных количествах, что может привести к отравлению людей и животных. Эфиры – бесцветные или светло-желтые, приятно пахнущие жидкости; эфиры, содержащие несколько групп – ONO_2 , напр. нитроглицерин, применяются в качестве взрывчатых веществ и лекарственных препаратов.

НИТРАТЫ ПРИРОДНЫЕ, класс минералов, природные соли азотной кислоты. Главные минералы: чилийская селитра NaNO_3 , калийная селитра KNO_3 и др. Образуют солеобразные массы, выцветы, корочки, налеты. Хорошо растворимы в воде. Образуются в основном двумя путями: биогенным путем и в результате окисления азота атмосферы.

НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (нитроцеллюлоза, нитроклетчатка), продукты обработки целлюлозы нитрующей смесью, твердые бесцветные вещества. Горючи, нестойки к действию кислот и щелочей. По содержанию азота подразделяются на коллоксилин (10,7-12,2% N; используется в производстве взрывчатых веществ, нитролаков, этролов, целлулоида) и пироксилин (12,2-13,5% N; производство бездымного пороха).

НИТРИДЫ, химические соединения азота с более электроположительными элементами. Нитриды алюминия, бора, кремния, вольфрама, титана (AlN , BN , Si_3N_4 , W_2N , TiN) и многие другие – тугоплавкие, химически стойкие кристаллические вещества. Компоненты жаропрочных сплавов используются в полупроводниковых приборах (напр., полупроводниковых лазерах, светоизлучающих диодах), как абразивы. Действием азота или аммиака на металлы при 500-600 °С получают нитридные покрытия (высокопрочные, износо- и коррозионностойкие).

НИТРИЛЫ карбоновых кислот, органические соединения, содержащие одну или несколько цианогрупп $-\text{C}\equiv\text{N}$. Получают дегидратацией амидов карбоновых кислот, взаимодействием галогенопроизводных углеводов с цианидами щелочных металлов и другими способами; применяют в производстве химических волокон, пластмасс и синтетических каучуков, в органическом синтезе, как растворители.

НИТРИТЫ, соли и эфиры азотистой кислоты HNO_2 .

НИТРИФИКАЦИЯ (от нитр ... и ...фикация), превращение т. н. нитрифицирующими бактериями аммонийных солей почвы и водоемов в нитраты, усваиваемые растениями. Играет первостепенную роль в круговороте азота в биосфере. Свидетельствует о завершении процесса минерализации в экосистеме. Обработка почвы, улучшающая ее аэрацию, усиливает нитрификацию. Чрезмерное накопление нитратов в почве нежелательно, т. к. они легко вымываются и загрязняют воду.

НИТРОАММОФΟΣКА, тройное комплексное удобрение для разных почв под различные сельскохозяйственные культуры. Содержит 50-54% N, P₂O₅ и K₂O. Растворимо в воде.

НИТРОБЕНЗОЛ, C₆H₅NO₂, желтоватая маслянистая жидкость, $t_{\text{кип}}$ 210,9 °C. Применяется для получения анилина, бензидина, в производстве красителей, как растворитель и окислитель.

НИТРОВАНИЕ, введение в молекулу органического соединения нитрогруппы (NO₂) действием азотной кислоты HNO₃, диоксида азота NO₂, нитрующей смеси и др. При нитровании образуются нитросоединения.

НИТРОГЛИЦЕРИН, полный эфир глицерина и азотной кислоты. Слегка желтая густая жидкость. Температура замерзания 13,5 °C. Чувствителен к удару, трению, огню. Токсичен. Теплота взрыва 6,3 МДж/кг. Применяется в нитроглицериновых взрывчатых веществах и бездымных порохах. В медицине – сосудорасширяющее средство (улучшает коронарное кровообращение), используется в растворе или в таблетках под язык при приступах стенокардии.

НИТРОН, торговое название полиакрилонитрильного волокна, выпускавшегося в СССР.

НОБЕЛЕВСКИЕ ПРЕМИИ, международные премии, названные по имени их учредителя шведского инженера-химика А. Б. Нобеля (см. в ст. Нобели). Присуждаются ежегодно (с 1901) за выдающиеся работы в области физики, химии, медицины и физиологии, экономики (с 1969), за литературные произведения, за деятельность по укреплению мира. Присуждение Нобелевских премий поручено Королевской АН в Стокгольме (по физике, химии, экономике), Королевскому Каролинскому медико-хирургическому институту в Стокгольме (по физиологии и медицине) и Шведской академии в Стокгольме (по литературе); в Норвегии Нобелевский комитет парламента присуждает Нобелевские премии мира.

О

ОЗОН (от греч. *ozon* – пахнувший), O₃, аллотропная модификация кислорода. Газ синего цвета с резким запахом, $t_{\text{кип}}$ –112 °C, сильный окислитель. При больших концентрациях разлагается со взрывом. Образуется из O₂ при электрическом разряде (напр., во время грозы) и под действием ультрафиолетового излучения (напр., в стратосфере под действием ультрафиолетового излучения Солнца). Основная масса O₃ в атмосфере расположена в виде слоя – озоносферы – на высоте от 10 до 50 км с максимумом концентрации на высоте 20-25 км. Этот слой предохраняет живые организмы на Земле от вредного влияния коротковолновой ультрафиолетовой радиации Солнца. В промышленности O₃ получают действием на воздух электрического разряда. Используют для обеззараживания воды и воздуха.

ОЗОНАТОР, аппарат для обеззараживания воды и обогащения воздуха озоном.

ОЗОНОВАЯ ДЫРА, разрыв озоносферы (диаметром св. 1000 км), возникший над Антарктидой и перемещающийся в населенные районы Австралии. Озоновая дыра возникла предположительно в результате антропогенных воздействий, в т. ч. широкого использования в промышленности и быту хлорсодержащих хладонов (фреонов), разрушающих озоновый слой. Озоновая дыра представляет опасность для живых организмов, поскольку озоновый слой защищает поверхность Земли от чрезмерных доз ультрафиолетового излучения Солнца. В 1985 принята Венская конвенция об охране озонового слоя, в 1987 – Монреальский протокол. Озоновая дыра была обнаружена английским исследователем Дж. Фарманом в 1985. В 1992 озоновая дыра открыта также над Арктикой.

ОКСИДЫ, соединения химических элементов с кислородом. Делятся на солеобразующие и несолеобразующие (напр., NO). Солеобразующие бывают основными (CaO), кислотными (SO₃) и амфотерными (ZnO) – их гидраты являются соответствующими основаниями, кислотами или проявляют амфотерность.

ОЛОВА СУЛЬФИДЫ. Сульфид SnS – коричневые кристаллы, в природе – редкий минерал герценбергит; компонент подшипникового материала, катализатор полимеризации. Дисульфид SnS₂ – золотисто-желтые кристаллы, входит в состав красок, имитирующих позолоту («сусальное золото»).

ОЛОВА ХЛОРИДЫ. Дихлорид SnCl₂ – бесцветные кристаллы, растворяется в воде. Применяют для синтеза органических красителей и как протраву при крашении. Тетрахлорид SnCl₄ – бесцветная, дымящая на воздухе жидкость, $t_{\text{кип}}$ 114 °С. Применяют для получения оловоорганических соединений, как компонент светочувствительной бумаги и др.

ОЛОВО (лат. Stannum), Sn, химический элемент IV группы периодической системы, атомный номер 50, атомная масса 118,710. Серебристо-белый металл, мягкий и пластичный; $t_{\text{пл}}$ 231,91 °С. Полиморфно; т. н. белое олово с плотностью 7,228 г/см³ ниже 13,2 °С переходит в серое олово с плотностью 5,75 г/см³. На воздухе тускнеет, покрываясь пленкой оксида, стойкой к химическим реагентам. Главные промышленные минералы – касситерит и станнин. Олово – компонент многих сплавов, напр. подшипниковых (бабитов), типографских (гарт). Идет на покрытие других металлов для защиты их от коррозии (лужение), на изготовление белой жести для консервных банок.

ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат в молекуле атом олова, непосредственно связанный с углеродом. Известны оловоорганические соединения типа R₄Sn, R₃SnX, R₂SnX₂, RSnX₃, где R – органический радикал, X – галоген, H, OR и др. Оловоорганические соединения – стабилизаторы поливинилхлорида, катализаторы в производстве полиуретанов, пестициды.

ОЛОВЯННЫЕ РУДЫ. Главный минерал – касситерит. Коренные месторождения сформировались в породах алюмосиликатного состава и представлены касситерит-кварцевыми и касситерит-сульфидными рудами (промышленное содержание 0,1-0,3%). Важное промышленное значение имеют россыпи (среднее содержание Sn ок. 300-500 г/м³). Главные добывающие страны - Малайзия, Бразилия, Индонезия, Таиланд, Боливия.

ОМЫЛЕНИЕ, гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот, напр. $\text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O} = \text{RCOON} + \text{R}'\text{OH}$. В промышленности омылением жиров и растительных масел получают глицерин, жирные карбоновые кислоты и их соли, т. н. мыла (отсюда название). Омылением часто называют также гидролиз нитрилов, амидов и других производных кислот.

ОСМИЙ (лат. Osmium), Os, химический элемент VIII группы периодической системы, атомный номер 76, атомная масса 190,2, относится к платиновым металлам. Назван от греч. osme – запах, по резко пахнущему оксиду OsO₄. Плотность 22,61 г/см³, $t_{\text{пл}}$ ок. 3027 °С. Катализатор многих реакций, компонент сверхтвердых и износостойких сплавов с иридием.

ОТРАВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА, высокотоксичные соединения, применяемые для снаряжения химических боеприпасов. Составляют основу химического оружия. Впервые использованы Германией в 1-ю мировую войну. Подразделяются на нервно-паралитические, общееядовитые, кожно-нарывные, удушающие, раздражающие и психотомиметические. Различают нестойкие, стойкие, ядовитые дымообразующие отравляющие вещества. Для защиты от отравляющих веществ используются противогаз, защитная одежда, защитные сооружения; для многих отравляющих веществ известны противоядия (антидоты). Отравляющие вещества – оружие массового поражения; его применение запрещено Женевским протоколом 1925.

II

ПАЛЛАДИЙ (лат. Palladium), Pd, химический элемент VIII группы периодической системы, атомный номер 46, атомная масса 106,42, относится к платиновым металлам. Назван по планете Паллада. Плотность 12,02 г/см³, $t_{\text{пл}}$ 1554 °С. В сплавах с другими металлами применяют для ювелирных изделий, химической аппаратуры, зубопротезирования; катализатор многих химических реакций, в т. ч. гидрирования.

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ, одно из основных положений термодинамики, являющееся по существу законом сохранения энергии в применении к термодинамическим процессам: $Q = \Delta U + A$, где Q – сообщаемое термодинамической системе (напр., пару в тепловой машине) количество теплоты, A – совершаемая ею работа, ΔU – изменение ее внутренней энергии. Первое начало термодинамики сформулировано в сер. 19 в. в результате работ Ю. Р. Майера, Дж. Джоуля и Г. Гельмгольца.

ПЕРГИДРОЛЬ, водорода пероксид.

ПЕРЕГОНКА, то же, что дистилляция.

ПЕРЕГРУППИРОВКИ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ, химические реакции, в результате которых происходит изменение взаимного расположения атомов в молекуле, места кратных связей и их кратности. Могут осуществляться с сохранением атомного состава молекулы (изомеризация) или с его изменением в результате присоединения, замещения или элиминирования атомов или групп атомов, напр.: $RC(O)N_3 \rightarrow RN=C=O + N_2$

ПЕРЕХОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (переходные металлы), химические элементы подгрупп «б» периодической системы. Атомы переходных элементов имеют незавершенные внутренние электронные оболочки. Различают d-элементы, у которых происходит заполнение внутренних 3d-, 4d-, 5d- и 6d-подоболочек, и f-элементы, у которых заполняются внутренние 4f-подоболочка (лантаноиды) и 5f-подоболочка (актиноиды). Переходные элементы занимают переходное положение между металлами и неметаллами в больших периодах (отсюда название); они имеют некоторые общие специфические свойства (напр., способность к комплексообразованию). Переходные элементы и их соединения, в частности металлоорганические, находят все более широкое применение. Известно 67 переходных элементов, включая элементы 106-109.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ МЕНДЕЛЕЕВА, естественная система химических элементов, разработанная Д. И. Менделеевым на основе открытого им (1869) периодического закона. Современная формулировка этого закона звучит так: свойства элементов находятся в периодической зависимости от заряда их атомных ядер. Заряд ядра Z равен атомному (порядковому) номеру элемента в системе. Элементы, расположенные по возрастанию Z (H, He, Li, Be...), образуют 7 периодов. В 1-м – 2 элемента, во 2-м и 3-м – по 8, в 4-м и 5-м – по 18, в 6-м – 32. В 7-м периоде (на 1990) известны 23 элемента. В периодах свойства элементов закономерно изменяются при переходе от щелочных металлов к благородным газам. Вертикальные столбцы – группы элементов, сходных по свойствам. Внутри групп свойства элементов также изменяются закономерно (напр., у щелочных металлов при переходе от Li к Fr возрастает химическая активность). Элементы с $Z = 58-71$, а также с $Z = 90-103$, особенно сходные по свойствам, образуют 2 семейства – соответственно лантаноиды и актиноиды. Периодичность свойств элементов обусловлена периодическим повторением конфигурации внешних электронных оболочек атомов. С положением элемента в системе связаны его химические и многие физические свойства. Тяжелые ядра неустойчивы, поэтому, напр., америций ($Z = 95$) и последующие элементы не обнаружены в природе; их получают искусственно при ядерных реакциях. Полное научное объяснение периодической системы элементов Менделеева получила на основе квантовой механики. Закон и система Менделеева лежат в основе современного учения о строении вещества, играют первостепенную роль в изучении всего многообразия химических веществ и в синтезе новых элементов.

ПЕРОКСОКИСЛОТЫ (надкислоты, перкислоты), кислоты, анион которых содержит пероксогруппу -O-O-. Напр.: пероксоборная HBO_3 , пероксофосфорная H_3PO_5 , пероксосерная H_2SO_5 (т. н. кислота Каро), пероксодисерная $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (надсерная) кислоты, пероксоуксусная кислота CH_3COOOH . Пероксокислоты и их соли – сильные окислители. Пероксосульфаты (персульфаты) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – отбеливающие вещества, инициаторы полимеризации.

ПЕСТИЦИДЫ (от лат. *pestis* – зараза и *caedo* – убиваю) (ядохимикаты), химические препараты для борьбы с сорняками (гербициды), вредителями (инсектициды, акарициды, зооциды и др.), болезнями (фунгициды, бактерициды и др.) культурных растений. В группу пестицидов включают дефолианты, десиканты, регуляторы роста растений. Большинство пестицидов – синтетические органические вещества. При систематическом применении стойких высокотоксичных пестицидов, особенно в завышенных дозах, наблюдается загрязнение ими окружающей среды, что приводит к уничтожению полезных насекомых, птиц, рыб, зверей, а также отравлению людей непосредственно пестицидами или продуктами, в которых они способны накапливаться. Использование пестицидов регламентируется законодательством во всех странах.

ПИКНОМЕТР (от греч. *ruknos* – плотный и ...метр), стеклянный сосуд специальной формы и определенной вместимости для измерений плотности газов, жидкостей и твердых тел. Плотность определяется по массе заключенного в пикнометре вещества (ее находят взвешиванием) и объему вещества, равному объему пикнометра.

ПИРИТ (серный колчедан, железный колчедан), самый распространенный минерал класса сульфидов, FeS_2 . Примеси Cu, Au, Fe, Ni, Co и др. Латунно-желтые кубические кристаллы, сплошные зернистые массы. Твердость 6 – 6,5; плотность $5,0 \text{ г/см}^3$. Полигенного происхождения. Главные промышленные месторождения – гидротермальные и метасоматические. Сырье для получения серной кислоты; руда золота, меди, кобальта.

ПИРОКСИЛИН, один из видов нитратов целлюлозы.

ПИРОКСИЛИНОВЫЕ ПОРОХА, группа бездымных порохов, изготавливаемая на основе пироксилина с летучим пластификатором (напр., спиртоэфирный раствор, ацетон).

ПИРОЛИЗ (от греч. *pyr* – огонь и ...лиз), разложение химических соединений при нагревании. Промышленное значение имеет пиролиз нефтяного сырья, древесины и др.

ПИРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ (сухая перегонка древесины), разложение древесины при нагревании до $450 \text{ }^\circ\text{C}$ без доступа воздуха. Используется для получения древесного угля, метана, уксусной кислоты, метилового спирта, ацетона и др.

ПИРОЛИЗ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ, разложение нефти и ее фракций при нагревании выше 650-700 °С. Применяется для получения главным образом непредельных и ароматических углеводородов.

ПИРОЛЮЗИТ, минерал подкласса простых оксидов, MnO_2 . Иногда содержит до несколько % воды. Примеси Ba, Na, K и др. Темные, плотные, землистые массы. Твердость от 2 до 6-6,5; плотность ок. 5,1 г/см³. В основном гипергенного происхождения. Важная руда марганца. Чистые пиролюзиты используются в производстве сухих гальванических элементов, химических препаратов, в стеклянном, фарфоровом и других производствах.

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЯ (от греч. πυρ – огонь и металлургия), совокупность металлургических процессов, протекающих при высоких температурах (обжиг, плавка, конвертирование, рафинирование, дистилляция). Основа производства чугуна и стали, свинца, меди, цинка и других важнейших металлов.

ПИРОФОРНЫЕ МЕТАЛЛЫ (от греч. πυρ –огонь и phoros – несущий), металлы, способные в тонкораздробленном виде воспламеняться на воздухе; в пирофорном состоянии получены Fe, Al, Mg, Co, Ni, Cr, Mn, Ti, V и другие металлы.

ПИРОФОРНЫЕ СПЛАВЫ, главным образом сплавы церия с другими редкоземельными элементами, искрящиеся при трении или легком ударе (напр., кремни для зажигалок).

ПИТЬЕВАЯ СОДА, гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$.

ПИЩЕВАРИТЕЛЬНЫЕ ФЕРМЕНТЫ, вырабатываются органами пищеварения и расщепляют сложные вещества пищи на более простые, легко усвояемые организмом соединения. Белки расщепляются протеазами (трипсин, пепсин и др.), углеводы – гликозидазами (амилаза), жиры –липазами. Набор пищеварительных ферментов у разных организмов может варьировать и зависит от характера пищи и образа жизни животного.

ПИЩЕВЫЕ ДОБАВКИ, вводятся в пищевые продукты для улучшения их органолептических свойств и увеличения сроков хранения. К ним относятся консерванты (напр., бензойная кислота); антиокислители (аскорбиновая кислота и др.); загустители, гелеобразователи, эмульгаторы, разрыхлители и др. (агар, крахмал, таннин); пищевые красители (каротиноиды и др.); ароматизаторы, интенсификаторы вкуса и вкусовые вещества (соли глутаминовой кислоты, сахар, поваренная соль); витамины, микро- и макроэлементы и др.

ПИЩЕВЫЕ КИСЛОТЫ, карбоновые кислоты, напр. уксусная, лимонная, сорбиновая, яблочная, применяемые как консервирующие средства и для придания кондитерским изделиям, компотам, варенью и другим пищевым продуктам приятного кисловатого вкуса.

ПЛАЗМА (от греч. plasma – вылепленное, оформленное), ионизированный газ, в котором концентрации положительных и отрицательных зарядов равны (квазинейтральность). В состоянии плазмы находится подавляющая

часть вещества Вселенной: звезды, галактические туманности и межзвездная среда. Около Земли плазма существует в виде солнечного ветра, магнитосферы и ионосферы. Высокотемпературная плазма ($T 10^6 - 10^8$ К) из смеси дейтерия и трития исследуется с целью осуществления управляемого термоядерного синтеза. Низкотемпературная плазма ($T 10^5$ К) используется в различных газоразрядных приборах (газовых лазерах, ионных приборах, МГД-генераторах, плазмотронах, плазменных двигателях и т. д.), а также в технике.

ПЛАТИНА (лат. Platinum), Pt, химический элемент VIII группы периодической системы, атомный номер 78, атомная масса 195,08, относится к платиновым металлам. Название от исп. platina (уменьшительное от plata - серебро). Плотность $21,45 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 1769$ °С. Платина идет на изготовление катализаторов (ок. 50 %; частично в виде сплавов с Rh, Pd, Ir), химической аппаратуры; используется в электронике и радиотехнике, ювелирном деле и т. д.

ПЛАТИНА САМОРОДНАЯ, группа минералов, твердых растворов в платине других металлов, преимущественно Fe. Разновидности: ферроплатина (20 – 50 % Fe), иридистая Pt (10,4–37,5 % Ir), палладистая Pt (14–40 % Pd) и др. Стально-серые вкрапленности в породе, зерна в россыпях. Твердость 3,5–5,5; плотность $13,1-21,5 \text{ г/см}^3$; ковкий. Месторождения в ультраосновных породах (коренные) и россыпи.

ПЛАТИНЕЛЬ, сплавы благородных металлов для электродов высокочувствительных термопар (55 % Pd, 31 % Pt, 14 % Au – для положительного электрода; 65 % Au, 35 % Pd – для отрицательного электрода). Термопары из платинели позволяют измерить температуру до 1300 °С.

ПЛАТИНИРОВАНИЕ, 1) электролитическое нанесение тонкого слоя платины на поверхность металлических изделий главным образом для повышения коррозионной стойкости, отражательной способности, износостойкости. 2) Пропитка гранул глинозема платинохлористоводородной кислотой с последующим восстановлением платины; платинированный глинозем используют как катализатор.

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ, химические элементы VIII группы периодической системы: рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir и платина Pt. Серебристо-белые металлы с различными оттенками. Благодаря высокой химической стойкости, тугоплавкости и красивому внешнему виду платиновые металлы, наряду с серебром и золотом, называют благородными металлами. Для земной коры характерно самородное состояние платиновых металлов.

ПЛАТИНОВЫЕ РУДЫ, минеральные образования, содержащие платиновые металлы в промышленных концентрациях. Главные минералы: самородная платина, поликсен, ферроплатина, платинистый иридий, невьянскит, сысертскит и др. Коренные месторождения преимущественно магматического происхождения содержат от десятых долей г/т до единиц кг/т;

россыпи – от десятков мг/м³ до сотен г/м³. Главные добывающие страны: ЮАР, Канада, Колумбия, Финляндия, США, Российской Федерации.

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ПАВ), химические соединения, способные адсорбироваться на границе раздела фаз, одна из которых обычно вода, и снижать поверхностное натяжение. Молекулы ПАВ состоят из углеводородного радикала (от 4 до 20 СН₂-групп) и полярной группы (ОН, СООН, NH₂, SO₃H и др.). Т. н. ионогенные ПАВ диссоциируют в растворе на катионы и анионы, одни из которых обладают поверхностной активностью, другие (противоионы) нет. Соответственно различают катионактивные, анионактивные и амфотерные (амфолитные) ПАВ. Молекулы неионогенных ПАВ сохраняют в растворе электрическую нейтральность. ПАВ регулируют смачивание, облегчают диспергирование, повышают или понижают устойчивость суспензий, эмульсий, пен. Используются как моющие средства, флотореагенты, ингибиторы коррозии металлов, коагулянты и т. п.

ПОЛИЭТИЛЕН, [–СН₂СН₂–]_n, синтетический полимер, продукт полимеризации этилена; твердое вещество белого цвета. Прочен, эластичен, хороший диэлектрик, устойчив к многим химическим реагентам и радиоактивным излучениям. Применяется в производстве пленок, труб, емкостей, технических волокон, для изоляции кабелей и многого др. По объему мирового производства (ок. 16 млн. т в 1980) занимает среди полимеризационных полимеров 1-е место.

ПРОТОН (от греч. protos – первый) (*p*), стабильная элементарная частица со спином 1/2 и массой в 1836 электронных масс (~10–24 г), относящаяся к барионам; ядро легкого изотопа атома водорода (протия). Вместе с нейтронами протоны образуют все атомные ядра.

ПЫЛИ, аэрозоли с твердыми частицами дисперсной фазы размером преимущественно 10⁻⁴ – 10⁻¹ мм. Пыли бывают различного происхождения: производственного, биологического, вулканического и др. Некоторые виды производственных пылей взрыво- и пожароопасны, загрязняют окружающую среду, вызывают профессиональные заболевания.

Р

РАДИЙ (лат. Radium), Ra, химический элемент II группы периодической системы, атомный номер 88, атомная масса 226,0254, относится к щелочно-земельным металлам. Радиоактивен; наиболее устойчивый изотоп ²²⁶Ra (период полураспада 1600 лет). Название от лат. radius – луч. Серебристо-белый блестящий металл; плотность 5,5–6,0 г/см³, *t*_{пл} 969 °С. Химически очень активен. В природе встречается в урановых рудах. Исторически первый элемент, радиоактивные свойства которого нашли практическое применение в медицине и технике. Изотоп ²²⁶Ra в смеси с бериллием идет на приготовление простейших лабораторных источников нейтронов.

РАДИОАКТИВНОСТЬ (от лат. radio – испускаю лучи и activus – действенный), самопроизвольное превращение неустойчивых атомных ядер в

ядра др. элементов, сопровождающееся испусканием частиц или γ -кванта. Известны 4 типа радиоактивности: альфа-распад, бета-распад, спонтанное деление атомных ядер, протонная радиоактивность (предсказаны, но еще не наблюдались двупротонная и двунейтронная радиоактивность). Для радиоактивности характерно экспоненциальное уменьшение среднего числа ядер во времени. Радиоактивность впервые обнаружена А. Беккерелем в 1896 г.

РАДИОАКТИВНЫЕ ОТХОДЫ, различные материалы и изделия, биологические объекты и т. п., которые содержат радионуклиды в высокой концентрации и не подлежат дальнейшему использованию. Наиболее радиоактивные отходы – отработанное ядерное топливо – перед переработкой выдерживают во временных хранилищах (как правило, с принудительным охлаждением) от нескольких суток до десятков лет с целью уменьшения активности. Нарушение режима хранения может иметь катастрофические последствия. Газообразные и жидкие радиоактивные отходы, очищенные от высокоактивных примесей, сбрасывают в атмосферу или водоемы. Высокоактивные жидкие радиоактивные отходы хранят в виде солевых концентратов в специальных резервуарах в поверхностных слоях земли, выше уровня грунтовых вод. Твердые радиоактивные отходы цементируют, битумируют, остекловывают и т. п. и захоранивают в контейнерах из нержавеющей стали: на десятки лет – в траншеях и других неглубоких инженерных сооружениях, на сотни лет – в подземных выработках, соляных пластах, на дне океанов. Для радиоактивных отходов надежных, абсолютно безопасных способов захоронения до настоящего времени нет из-за коррозионного разрушения контейнеров.

РАДИОАКТИВНЫЕ РУДЫ, содержат минералы радиоактивных элементов (долгоживущие радионуклиды рядов ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th).

РАДИОАКТИВНЫЕ РЯДЫ (радиоактивные семейства), ряды радионуклидов, в которых каждый последующий образуется в результате радиоактивного распада предыдущего. Каждый из радиоактивных рядов начинается радионуклидом с большим периодом полураспада и заканчивается стабильным нуклидом. Известны 4 радиоактивных ряда: тория, урана (урана – радия), урана (актиноурана) и нептуния.

РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, химические элементы, все изотопы которых радиоактивны (технеций, прометий, полоний и все следующие за ним элементы в периодической системе Менделеева).

РАДИОЛИЗ (от радио ... и ...лиз), химическое или физико-химическое превращение вещества под действием ионизирующих излучений. Радиоллиз – предмет изучения радиационной химии; актуальные проблемы – радиоллиз газов при высоких температурах, радиоллиз воды и водных растворов при сверхкритических температурах, влияние дефектов и примесей на радиоллиз твердых тел.

РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, группа химических элементов, как правило, не образующих самостоятельных минералов (присутствуют в виде изоморфных примесей в минералах более распространенных элементов). Типичные рассеянные элементы – рубидий, галлий, гафний, германий и др.

РАСТВОРЫ, однородные смеси переменного состава двух или большего числа веществ (компонентов). Могут быть газовыми (напр., воздух), жидкими и твердыми (напр., многие сплавы). В жидких растворах компонент, находящийся в избытке, называется растворителем, все остальные компоненты – растворенные вещества. По концентрации растворенного вещества растворы подразделяют на насыщенные, ненасыщенные и перенасыщенные. В растворах протекают многие природные и промышленные процессы; изучение свойств растворов связано с такими практическими проблемами, как разделение веществ (газов, нефтей), глубокая очистка, подбор растворителей для реализации технологических процессов.

РАУЛЬ (Raoult) Франсуа Мари (1830-1901), французский физик и химик, иностранный член-корреспондент Петербургской АН (1899). Исследовал свойства растворов (1882-88), установил закон, названный его именем.

РАУЛЯ ЗАКОН, относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над разбавленным раствором равно молярной доле растворенного вещества.

РЕЗЕРФОРД Эрнест (1871-1937), английский физик, один из создателей учения о радиоактивности и строении атома, основатель научной школы, иностранный член-корреспондент РАН (1922) и почетный член АН СССР (1925). Директор Кавендишской лаборатории (с 1919). Открыл (1899) альфа- и бета-лучи и установил их природу. Создал (1903, совместно с Ф. Содди) теорию радиоактивности. Предложил (1911) планетарную модель атома. Осуществил (1919) первую искусственную ядерную реакцию. Предсказал (1921) существование нейтрона. Нобелевская премия (1908).

РЕКТИФИКАЦИЯ (от лат. *rectus* – прямой, простой и ...фикация), разделение многокомпонентных жидких смесей на отдельные компоненты. Ректификация основана на многократной дистилляции. В промышленности осуществляют в ректификационных колоннах.

РЕКУПЕРАЦИЯ (от лат. *recuperatio* – обратное получение), возвращение части материалов или энергии для повторного использования в том же технологическом процессе. Так, ценные растворители извлекаются из отработавших смесей, отходящие из какой-либо теплотехнической установки газообразные продукты сгорания нагревают в рекуператоре поступающие в эту установку топливо и воздух и т. д.

РЕНТГЕН, внесистемная единица экспозиционной дозы рентгеновского и гамма-излучений, определяемая по ионизиющему действию их на воздух; назван в честь В. Рентгена; обозначается Р. Дозе в 1 Р соответствует образование $2,083 \cdot 10^9$ пар ионов в 1 см^3 воздуха или $1,61 \cdot 10^{12}$ пар в 1 г воздуха. $1 \text{ Р} = 2,57976 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/кг}$.

РЕНТГЕН (Рентген) Вильгельм Конрад (1845-1923), немецкий физик. Открыл (1895) рентгеновские лучи, исследовал их свойства. Труды по пьезо- и пироэлектрическим свойствам кристаллов, магнетизму. Нобелевская премия (1901).

РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОСКОП, прибор для исследования микроскопического строения объектов с помощью рентгеновского излучения. В проекционном (теновом) рентгеновском микроскопе объект (напр., ботанический срез) располагается вблизи точечного источника рентгеновского излучения; расходящийся пучок просвечивает образец и формирует на удаленной от него фотопленке увеличенное изображение.

РЕНТГЕНОВСКИЙ СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ (рентгеноструктурный анализ), совокупность методов исследования атомной структуры вещества с помощью дифракции рентгеновских лучей. По дифракционной картине устанавливают распределение электронной плотности вещества, а по ней - род атомов и их расположение. В рентгеновском структурном анализе исследуют структуру кристаллов, жидкостей, белковых молекул и др.

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ КОСМИЧЕСКОЕ, электромагнитное излучение космических тел в диапазоне энергий фотонов от 100 эВ до 10⁵ эВ, регистрируемое рентгеновскими телескопами. Существуют дискретные источники и диффузный фон космического рентгеновского излучения. К галактическим источникам относятся преимущественно нейтронные звезды и, возможно, черные дыры, шаровые звездные скопления, к внегалактическим источникам – квазары, отдельные галактики и их скопления.

РТУТИ СУЛЬФИД (сернистая ртуть), Hg₂S. Образует 2 кристаллические модификации, встречающиеся в природе, – киноварь (красный) и метациннабарит (черный). Нерастворим в воде. Основное сырье для производства Hg, пигмент для красок (киноварь), материал для фоторезисторов.

РТУТИ ХЛОРИДЫ: Hg₂Cl₂ (каломель) и HgCl₂ (сулема); бесцветные кристаллы. Каломель мало растворима в воде; применяется для изготовления гальванических электродов, в медицине как противомикробное средство. Сулема – сильный яд, хорошо растворима в воде; используется для протравливания семян, дезинфекции белья, одежды, как катализатор ряда органических реакций.

РТУТНАЯ ЛАМПА, газоразрядный источник света, в котором при электрическом разряде в парах ртути возникает оптическое излучение главным образом в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Ртутные лампы применяют для освещения, светолечения, светокопирования и др. Световая отдача 30–70 лм.

РТУТНЫЕ РУДЫ. Главный минерал – киноварь. Месторождения по происхождению низкотемпературные гидротермальные. Содержание Hg в рудах до 10 %. Главные добывающие страны: Испания, Алжир, США, Мексика.

РТУТЬ (лат. Hydrargyrum), Hg, химический элемент II группы периодической системы, атомный номер 80, атомная масса 200,59. Серебристый жидкий металл (отсюда латинское название; от греч. hydor – вода и argyros – серебро). Плотность $13,5 \text{ г/м}^2$ (тяжелее всех известных жидкостей), $t_{\text{пл}}$ – $38,86 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}$ $356,66 \text{ }^\circ\text{C}$. Пары ртути при высокой температуре и при электрическом разряде излучают голубовато-зеленый свет, богатый ультрафиолетовыми лучами. Химически стойка. Основной минерал – киноварь HgS; встречается также ртуть самородная. Применяется в термометрах, манометрах, газоразрядных приборах, в производстве хлора и едкого натра (как катод). Сплавы ртути с металлами – амальгамы. Ртуть и многие ее соединения ядовиты.

С

СЕЛЕН (лат. Selenium), Se, химический элемент VI группы периодической системы Менделеева, атомный номер 34, атомная масса 78,96. Название от греческого selene – Луна. Образует несколько модификаций. Наиболее устойчив серый селен – кристаллы, плотность $4,807 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}}$ $221 \text{ }^\circ\text{C}$. В природе рассеян, сопутствует сере, добывают из отходов (шламов) при электролитической очистке меди. Полупроводник, обладающий фотоэлектрическими свойствами. Селеновые фотоэлементы применяют в различных устройствах, напр. фотоэлектрических экспонометрах. Все соединения селена ядовиты.

СЕЛЕНА ОКСИДЫ: SeO_2 , SeO_3 , Se_2O_3 . Кристаллы. В воде растворяются с образованием селеновых кислот. SeO_2 применяют для получения люминофоров. SeO_3 – окислитель, селенирующий агент в органическом синтезе.

СЕНСОРЫ ХИМИЧЕСКИЕ, чувствительные миниатюрные устройства, реагирующие на изменение содержания химического компонента в анализируемой смеси. Ими могут быть, напр., электрохимические ячейки. Сенсоры химические – основные составные части аналитических приборов для определения оксидов азота, кислорода, метана, углекислого газа, глюкозы, ртути, аммиака и др.

СЕРА (лат. Sulfur), S, химический элемент VI группы периодической системы Менделеева, атомный номер 16, атомная масса 32,066. Желтые кристаллы. Устойчива в двух модификациях – ромбической (плотность $2,07 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}}$ $112,8 \text{ }^\circ\text{C}$) и моноклинной (плотность $1,96 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}}$ $119,0 \text{ }^\circ\text{C}$). В воде нерастворима. На воздухе устойчива; при горении дает SO_2 , с металлами образует сульфиды. В природе – самородная сера, сульфиды, сульфаты. Серу выплавляют из самородных руд; получают также окислением кислородом воздуха сероводорода, содержащегося в природном, нефтяном, коксовом газах, и др. методами. Ок. 50 % серы идет на получение серной кислоты, 25 % – на получение сульфитов (используются в бумажной промышленности), остальная – для борьбы с болезнями растений, вулканизации, синтеза красителей, производства спичек и др.

СЕРА САМОРОДНАЯ, минерал, химический состав соответствует элементарной сере, S. В природе распространена главным образом ромбическая S с примесью As, Se, Te. Желтые натёки, почки, сплошные массы, кристаллы и др. Твердость 1–2; плотность ок. 2 г/см^3 . Происхождение вулканическое, гипергенное; продукт жизнедеятельности микроорганизмов в морских бассейнах (осадочные месторождения). Сырьё химической и резиновой промышленности.

СЕРНАЯ КИСЛОТА, H_2SO_4 , сильная двухосновная кислота. Безводная серная кислота – бесцветная маслянистая жидкость, плотность $1,9203 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 10,3 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 296,2 \text{ }^\circ\text{C}$. С водой смешивается во всех отношениях. Концентрированная серная кислота реагирует почти со всеми металлами, образуя соли – сульфаты. Серную кислоту получают растворением в воде SO_3 , образующегося при окислении SO_2 ; последний получают главным образом обжигом природных сульфидов – пирита и др. (т. н. контактный и башенный способы). Серная кислота – один из основных продуктов химической промышленности. Идет на производство минеральных удобрений (суперфосфат, сульфат аммония), различных кислот и солей, лекарственных и моющих средств, красителей, искусственных волокон, взрывчатых веществ. Применяется в металлургии (разложение руд, напр. урановых), для очистки нефтепродуктов, как осушитель и др. Мировое производство 139 млн. т. (нач. 1990-х гг.).

СЕРНИСТАЯ КИСЛОТА, H_2SO_3 , слабая двухосновная кислота. В свободном виде не выделена, существует в водных растворах. Соли сернистой кислоты – сульфиты.

СЕРНИСТЫЙ АНГИДРИД, то же, что серы диоксид.

СЕРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА, то же, что тиосерная кислота.

СЕРНЫЕ РУДЫ. Главный минерал – сера самородная. Различают бедные (5–10 % S), средние (10–18 % S), богатые (18–25 % S) и очень богатые (св. 25 % S) руды. Добыча главным образом подземной выплавкой через скважины. Мировые запасы ок. 1,2 млрд. т. Главные добывающие зарубежные страны: США, Мексика, Ирак.

СЕРНЫЙ АНГИДРИД, то же, что серы триоксид.

СЕРНЫЙ КОЛЧЕДАН, минерал, то же, что пирит.

СЕРНЫЙ ЭФИР, то же, что диэтиловый эфир.

СОЛЬВАТАЦИЯ (от лат. solvo – растворяю), взаимодействие молекул растворителя с молекулами (ионами) растворенного вещества. Образующиеся в результате сольватации молекулярные комплексы называются сольватами. Сольватация в водных растворах называется гидратацией.

СОЛЯНАЯ КИСЛОТА (хлористоводородная кислота), раствор хлористого водорода в воде; сильная кислота. Бесцветная, «дымящая» на воздухе жидкость (техническая соляная кислота желтоватая из-за примесей Fe, Cl_2 и др.). Максимальная концентрация (при $20 \text{ }^\circ\text{C}$) 38% по массе, плотность такого раствора $1,19 \text{ г/см}^3$. Применяют в гидрометаллургии и гальванопла-

стике, для очистки поверхности металлов при паянии и лужении, для получения хлоридов цинка, марганца, железа и др. металлов. Составная часть желудочного сока; разведенную соляную кислоту назначают внутрь главным образом при заболеваниях, связанных с недостаточной кислотностью желудочного сока.

СОПРЯЖЕННЫЕ СВЯЗИ в молекуле, двойные или (и) тройные химические связи, разделенные одной простой связью, напр.: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$.

СОРБЦИЯ (от лат. *sorbeo* – поглощаю), поглощение твердым телом или жидкостью какого-либо вещества из окружающей среды. Основные разновидности сорбции – адсорбция, абсорбция, хемосорбция. Поглощающее тело называется сорбентом, поглощаемое – сорбтивом (сорбатом). Важнейшие твердые сорбенты, способные к регенерации и применяемые в технике, – активные угли, силикагель, цеолиты, иониты. Сорбция в гидрометаллургии – поглощение ценных компонентов (U, Au, Mo) из растворов или пульп при выщелачивании руд и концентратов.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ, физический метод качественного и количественного определения состава вещества, проводимый по его спектрам оптическим. Различают атомный и молекулярный спектральный анализ, эмиссионный (по спектрам испускания) и абсорбционный (по спектрам поглощения). В качественном спектральном анализе полученный спектр интерпретируют с помощью таблиц и атласов спектров элементов и индивидуальных соединений; в количественном спектральном анализе определяют содержание исследуемого вещества по относительной или абсолютной интенсивностям линий или полос в спектрах. Применяется в промышленности, сельском хозяйстве, геологии и др.

СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ, твердое аморфное состояние вещества, возникающее при застывании его переохлажденного расплава. В стеклообразном состоянии могут находиться лишь некоторые вещества.

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ (окислительное число), условный показатель, характеризующий заряд атома в соединениях. В молекулах с ионной связью совпадает с зарядом иона, напр. в NaCl степень окисления натрия +1, хлора –1. В ковалентных соединениях за степень окисления принимают заряд, который получил бы атом, если бы все пары электронов, осуществляющие химическую связь, были целиком перенесены к более электроотрицательным атомам, напр. в HCl степень окисления водорода +1, хлора –1. Понятие степень окисления используется, напр., при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций.

СУРЬМА (лат. *Stibium*), Sb, химический элемент V группы периодической системы, атомный номер 51, атомная масса 121,75. Образует несколько модификаций. Обычная сурьма (т. н. серая) – синевато-белые кристаллы; плотность 6,69 г/см³, $t_{\text{пл}}$ 630,5 °С. На воздухе не изменяется. Важнейший минерал антимонит (сурьмяный блеск). Компонент сплавов на основе

свинца и олова (аккумуляторные, типографские, подшипниковые и др.), полупроводниковых материалов.

СУРЬМЫ ОКСИДЫ: Sb_2O_5 и Sb_2O_3 . Природный Sb_2O_3 – минералы сенармонтит, валентинит. Применяются как пигменты, Sb_2O_3 – также для получения сурьмы, как компонент эмалей и глазурей, специальных стекол, наполнитель термостойких пластмасс, антипирен в тканях.

СУРЬМЯНЫЕ РУДЫ. Главный минерал – антимонит (до 71,4% Sb). Содержание Sb в пластах 1–10 %, жилах 3–50%, минимальное 1–2%. Мировые запасы св. 2 млн. т. Главные добывающие страны: ЮАР, Мексика, Китай, Турция, Марокко и др.

СУСАЛЬНОЕ ЗОЛОТО (сусаль), тончайшие (обычно доли мкм) пленки золота, наклеиваемые на изделие в декоративных целях. Иногда сусальным золотом называют пленки из металлов, сплавов (напр., медных) или химических соединений (дисульфид олова), имитирующих золото.

СУХАЯ ПЕРЕГОНКА ДРЕВЕСИНЫ, то же, что пиролиз древесины.

СУХОЙ ЛЕД, твердый диоксид углерода (CO_2); испаряется при $-78,5$ °С, не переходя в жидкое состояние (отсюда название), хладагент в пищевой промышленности.

Т

ТАЛЛОВОЕ МАСЛО, темная вязкая смола, получаемая при переработке сульфатного мыла – побочного продукта сульфатной варки целлюлозы. Сырье для получения канифоли, лакокрасочных покрытий, вяжущих материалов и др.; флотореагент, компонент смазочно-охлаждающих жидкостей.

ТЕКСТУРА (от лат. *textura* – ткань, строение), преимущественная ориентация кристаллов в поликристаллах или молекул в аморфных телах, приводящая к анизотропии свойств материалов.

ТЕКСТУРА ГОРНЫХ ПОРОД, строение горных пород, обусловленное ориентировкой и пространственным расположением их составных частей.

ТЕКСТУРА ДРЕВЕСИНЫ, естественный рисунок тангенциального и радиального разрезов древесины; определяет ее декоративную ценность и служит для распознавания пород.

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ, температура, при которой происходит кипение жидкости, находящейся под постоянным давлением. Температуру кипения при нормальном атмосферном давлении (1013,25 гПа, или 760 мм рт. ст.) называют нормальной температурой кипения или точкой кипения.

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ, температура перехода твердого кристаллического тела в жидкое состояние. Температуру плавления при нормальном атмосферном давлении (1013,25 гПа, или 760 мм ртутного столба) называют точкой плавления.

ТЕМПЕРАТУРА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА, температура равновесного фазового перехода вещества (плавления, кипения и др.) при постоянном дав-

лении. Зависимость температуры фазового перехода от давления для однокомпонентной системы дается Клапейрона - Клаузиуса уравнением.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ, количество теплоты, которое необходимо подвести к телу, чтобы повысить его температуру на 1 К, точнее – отношение количества теплоты, полученного телом (веществом) при бесконечно малом изменении его состояний в каком-либо процессе, к вызванному им приращению температуры. Теплоемкость единицы массы называют удельной теплоемкостью.

ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ, то же, что энтальпия.

ТЕПЛОТА (количество теплоты), энергетическая характеристика процесса теплообмена, определяется количеством энергии, которое получает (отдает) тело (физическая система) в процессе теплообмена. Теплота – функция процесса: количество сообщенной телу теплоты зависит не только от того, каковы начальное и конечное состояния тела, но также от вида процесса. Элементарное количество теплоты $dQ = CdT$, где C – теплоемкость тела в рассматриваемом процессе, dT – малое изменение температуры тела.

ТЕПЛОТА ГОРЕНИЯ, то же, что теплота сгорания.

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ, тепловой эффект реакции образования химических соединений из простых веществ в стандартном состоянии. Теплоты образования, приводимые в термодинамических справочниках, используют для расчетов тепловых эффектов любых реакций с помощью законов Гесса и уравнения Кирхгофа.

ТЕПЛОТА ПАРООБРАЗОВАНИЯ (теплота кипения), количество теплоты, которое необходимо сообщить веществу при постоянных давлении и температуре, чтобы перевести его из жидкого состояния в газообразное (в пар). Теплоту парообразования единицы массы вещества называют удельной теплотой парообразования.

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ, количество теплоты, которое необходимо сообщить твердому кристаллическому веществу при постоянном давлении, чтобы полностью перевести его в жидкое состояние. Теплоту плавления единицы массы вещества называют удельной теплотой плавления.

ТЕПЛОТА ПОЛИМОРФНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ, количество теплоты, которое необходимо сообщить веществу при постоянных давлении и температуре, чтобы перевести его из одной полиморфной модификации в другую (см. Полиморфизм).

ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ (теплота горения), количество теплоты, выделяющейся при полном сгорании топлива. Различают теплоту сгорания низшую (без учета теплоты, израсходованной на испарение воды, содержащейся в топливе или образующейся при сгорании) и высшую, а также удельную и объемную.

ТЕПЛОТА СУБЛИМАЦИИ, количество теплоты, которое необходимо сообщить твердому телу при постоянных давлении и температуре, чтобы перевести его из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое состоя-

ние. Теплоту сублимации единицы массы вещества называют удельной теплотой сублимации.

ТЕПЛОТА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА количество теплоты, которое необходимо сообщить в равновесном процессе веществу для его перехода из одной фазы в другую. Теплоту фазового перехода для единицы массы вещества называют удельной теплотой фазового перехода. Наличие теплоты фазового перехода – характерная черта фазовых переходов первого рода.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА, совокупность операций теплового воздействия на материалы (главным образом металлы и сплавы) с целью изменения их структуры и свойств в нужном направлении. Основные виды термической обработки: закалка, отпуск, отжиг, нормализация, старение (искусственное), патентирование. Тепловое воздействие может сочетаться с химическим (химико-термическая обработка), деформационным (термомеханическая обработка), магнитным (термомагнитная обработка). Разновидности термической обработки – обработка стали холодом, электротермическая обработка.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, метод исследования физико-химических и химических процессов, происходящих в веществе в условиях программированного изменения температуры. Позволяет определять температуры фазовых переходов, строить фазовые диаграммы и т. д.

ТЕРМОДИНАМИКА (от термо ... и динамика), раздел физики, изучающий наиболее общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы перехода между этими состояниями. (Неравновесные процессы изучает термодинамика неравновесных процессов.) Термодинамика строится на основе фундаментальных принципов – начал термодинамики, которые являются обобщением многочисленных наблюдений и результатов экспериментов (см. Первое начало термодинамики, Второе начало термодинамики, Третье начало термодинамики). Термодинамика возникла в 1-й пол. 19 в. в связи с развитием теории тепловых машин (С. Карно) и установлением закона сохранения энергии (Ю. Р. Майер, Дж. Джоуль, Г. Гельмгольц). Основные этапы развития термодинамики связаны с именами Р. Клаузиуса и У. Томсона (формулировки второго начала термодинамики), Дж. Гиббса (метод термодинамических потенциалов), В. Нернста (третье начало термодинамики) и др. Различают химическую термодинамику, техническую термодинамику и термодинамику различных физических явлений.

ТЕРМОДИНАМИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ, раздел физики, изучающий неравновесные процессы (диффузию, вязкость, термоэлектрические явления и др.) на основе общих законов термодинамики. Для количественного изучения неравновесных процессов, в частности определения их скоростей в зависимости от внешних условий, составляются уравнения баланса массы, импульса, энергии, а также энтропии для элементарных объемов системы, и эти уравнения исследуются совместно с уравнениями

рассматриваемых процессов. Термодинамика неравновесных процессов - теоретическая основа исследования открытых систем, в т. ч. живых существ.

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКАЯ, раздел физической химии, использующий химические реакции и физико-химические превращения на основе представления о термодинамическом равновесии в макроскопических системах. Термодинамика химическая включает термохимию, учения о химическом равновесии, растворах, фазовых переходах и процессах на границе раздела фаз. Термодинамические соотношения широко применяют для определения максимально возможных (при данных температуре, давлении и т. п.) выходов продуктов химических реакций и др. параметров технологических процессов в химической, металлургической и др. отраслях промышленности. Использование понятий и методов термодинамики неравновесных процессов позволяет определять потоки тепла и вещества для открытых систем с учетом скоростей химических превращений.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА, макроскопическое тело, выделенное из окружающей среды при помощи перегородок или оболочек (они могут быть также и мысленными, условными) и характеризующееся макроскопическими параметрами: объемом, температурой, давлением и др. Для этого термодинамическая система должна состоять из достаточно большого числа частиц.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ШКАЛА (Кельвина шкала), абсолютная шкала температур, не зависящая от свойств термометрического вещества (начало отсчета - абсолютный нуль температуры). Построение термодинамической температурной шкалы основано на втором начале термодинамики и, в частности, на независимости КПД Карно цикла от природы рабочего тела. Единица термодинамической температуры - кельвин (К) – определяется как $1/273,16$ часть термодинамической температуры тройной точки воды.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ физической системы, определяется в случае равновесия равновесными значениями ее параметров: температуры, давления, объема, концентраций компонентов, потенциалов и т. п.; неравновесное состояние характеризуется наличием в системе перепадов (градиентов) температуры, концентрации или др. параметров.

ТЕРМОХИМИЯ, изучает тепловые явления, сопровождающие химические реакции. Термохимические данные (теплоты образования и сгорания химических соединений, тепловые эффекты реакций и др.) используют в химической технологии, напр., при расчетах тепловых балансов процессов.

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, совокупность физических, физико-химических и химических методов анализа сырья, полуфабрикатов и готовой промышленной продукции. Виды анализов, методы, техника, реактивы и т. п. регламентируются ГОСТом и техническими условиями.

ТИТАН (лат. Titanium), Ti, химический элемент IV группы периодической системы, атомный номер 22, атомная масса 47,88. Название от греч. Titanes – титаны. Серебристо-белый металл; легкий, тугоплавкий, прочный, пластичный; плотность 4,505 г/см³, $t_{\text{пл}}$ 1671 °С. Очень стоек химически (благодаря образованию защитной пленки из диоксида TiO₂). По распространенности в земной коре на 9-м месте среди элементов (главные минералы: рутил, анатаз, ильменит, лейкоксен, лопарит). Титан и его сплавы – важнейшие конструкционные материалы в авиа-, ракето-, кораблестроении, в химической промышленности (реакторы, трубопроводы, насосы).

ТИТАНА ДИОКСИД, TiO₂, бесцветные кристаллы, $t_{\text{пл}}$ 1870°С; химически очень стоек. В природе – минералы рутил, анатаз, брукит. Пигмент в производстве лакокрасочных материалов, пластмасс, бумаги и др.

ТИТАНА ТЕТРАИОДИД, TiI₄, краснобурые сильнолетучие кристаллы, $t_{\text{пл}}$ 155 °С, $t_{\text{кип}}$ 379,5 °С. Разложением титана тетраиодида получают титан высокой степени чистоты.

ТИТАНА ТЕТРАХЛОРИД, TiCl₄, легкоподвижная жидкость с резким запахом, $t_{\text{кип}}$ 136,3 °С. Во влажном воздухе «дымит», образуя частички TiO₂. Дымообразователь.

ТИТАНАТЫ, соли метатитановой H₂TiO₃ и ортитановой H₄TiO₄ кислот, напр.: титанат железа FeTiO₃ - минерал ильменит; титанат бария BaTiO₃ – важный сегнетоэлектрик.

ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ, гальванический элемент, в котором окислительно-восстановительная реакция поддерживается непрерывной подачей реагентов (топлива, напр. водорода, и окислителя, напр. кислорода) из специальных резервуаров. Важнейшая составная часть электрохимического генератора, обеспечивающая прямое преобразование химической энергии в электрическую. Используется в автономных энергетических установках, напр., на космических аппаратах.

ТОПЛИВО, горючие вещества, применяемые для получения при их сжигании тепловой энергии; основная составная часть – углерод. По происхождению топливо делится на природное (нефть, уголь, природный газ, горючие сланцы, торф, древесина) и искусственное (кокс, моторные топлива, генераторные газы и др.), по агрегатному состоянию – на твердое, жидкое и газообразное. Основная характеристика топлива – теплота сгорания. Для сопоставления различных видов топлива и суммарного учета его запасов принята единица учета – условное топливо, для которого низшая теплота сгорания принята 29,3 МДж/кг (7000 ккал/кг). В связи с развитием техники термин «топливо» стал применяться в более широком смысле и распространился на все материалы, служащие источником энергии.

У

УГЛЕАММИАКАТЫ, жидкие азотные удобрения для разных почв под различные сельскохозяйственные культуры. Растворы (NH₄)₂CO₃ и CO(NH₂)₂ в аммиачной воде. Содержат 18–35 % N и не более 12 % CO₂.

УГЛЕВОДОРОДЫ, органические соединения, молекулы которых построены только из атомов углерода и водорода. Различают алифатические, или ациклические, углеводороды, в молекулах которых атомы углерода образуют линейные или разветвленные открытые цепи (напр., этан, изобутилен), и карбоциклические углеводороды, молекулы которых представляют собой циклы (кольца) из трех или более атомов углерода. Эти углеводороды подразделяют на алициклические (напр., циклогексан) и ароматические (напр., бензол). Углеводороды – важнейшие компоненты нефти, природного газа, продуктов их переработки, широко используемые как сырье для получения многих химических продуктов, топлива и др.

УГЛЕВОДЫ, обширная группа природных органических соединений, химическая структура которых часто отвечает общей формуле $C_m(H_2O)_n$ (т. е. углерод вода, отсюда название). Различают моно-, олиго- и полисахариды, а также сложные углеводы – гликопротеиды, гликолипиды, гликозиды и др. Углеводы – первичные продукты фотосинтеза и основные исходные продукты биосинтеза других веществ в растениях. Составляют существенную часть пищевого рациона человека и многих животных. Подвергаясь окислительным превращениям, обеспечивают все живые клетки энергией (глюкоза и ее запасные формы – крахмал, гликоген). Входят в состав клеточных оболочек и других структур, участвуют в защитных реакциях организма (иммунитет). Применяются в пищевой (глюкоза, крахмал, пектиновые вещества), текстильной и бумажной (целлюлоза), микробиологической (получение спиртов, кислот и других веществ сбраживанием углеводов) и других отраслях промышленности. Используются в медицине (гепарин, сердечные гликозиды, некоторые антибиотики).

УГЛЕРОД (лат. Carboneum), С, химический. элемент IV группы периодической системы Менделеева, атомный номер 6, атомная масса 12,011. Основные кристаллические модификации – алмаз и графит. При обычных условиях углерод химически инертен; при высоких температурах соединяется с многими элементами (сильный восстановитель). Содержание углерода в земной коре $6,5 \cdot 10^{16}$ т. Значительное количество углерода (ок. 10^{13} т) входит в состав горючих ископаемых (уголь, природный газ, нефть и др.), а также в состав углекислого газа атмосферы ($6 \cdot 10^{11}$ т) и гидросферы (10^{14} т). Главные углеродсодержащие минералы – карбонаты. Углерод обладает уникальной способностью образовывать огромное количество соединений, которые могут состоять практически из неограниченного числа атомов углерода. Многообразие соединений углерода определило возникновение одного из основных разделов химии – органической химии. Углерод – биогенный элемент; его соединения играют особую роль в жизнедеятельности растительных и животных организмов (среднее содержание углерода – 18%). Углерод широко распространен в космосе; на Солнце он занимает 4-е место после водорода, гелия и кислорода.

УГЛЕРОДА ДИОКСИД (угольный ангидрид, углекислый газ), CO_2 , бесцветный газ со слегка кисловатым запахом и вкусом, плотность 1,98 г/л. Охлаждая углерода диоксид при обычном давлении, получают твердую снегообразную массу ("сухой лед") с $t_{\text{возг}} -78,50$ °С. Растворимость 0,88 объема газа в 1 объеме воды при 20 °С; в водном растворе в присутствии щелочей образует соли угольной кислоты. Углерода диоксид входит в состав атмосферы Земли (в среднем 0,03% по объему). Как продукт полного окисления углерода поступает в воздух при сжигании топлива и при дыхании (см. Парниковый эффект). Главный источник углерода растений, усваивающих углерода диоксид при фотосинтезе. Углерода диоксид получают при обжиге известняка, окислении углеводородных топлив. Применяют в производстве соды, при газировании воды, в огнетушителях.

УГЛЕРОДА ОКСИД (угарный газ), CO , газ без цвета и запаха, плотность 1,25 г/л, $t_{\text{кип}} -191,5$ °С. Образуется при неполном сгорании углерода или его соединений (в печах, двигателях внутреннего сгорания). На воздухе горит синим пламенем ($2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$). В промышленности получают газификацией топлив, при конверсии газов. Сырье основного органического синтеза, высококалорийное топливо. Углерода оксид ядовит.

УГЛЕРОДИСТАЯ СТАЛЬ, нелегированная конструкционная или инструментальная сталь, содержащая С (0,04-2%) и постоянные примеси (Mn, Si, S, P). Различают низко- (до 0,25% С), средне- (0,25-0,6% С) и высокоуглеродистую (св. 0,6% С) сталь.

УГЛЕРОДНО-АЗОТНЫЙ ЦИКЛ, цепочка термоядерных реакций в звездах, приводящая к синтезу гелия из водорода с участием углерода и азота в качестве катализаторов

УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО, состоит главным образом из углерода. Получают термической обработкой (400-3000 °С) химических волокон; состоит главным образом из углерода. Очень высокая механическая прочность; устойчиво к действию высоких температур, химических реагентов, ультрафиолетового излучения. Применяется как наполнитель углеродопластов, в производстве фильтровальных материалов, электронагревательных элементов, защитной одежды и др.

УГЛЕРОДОПЛАСТЫ (карбопласты, углепластики), пластмассы, содержащие в качестве упрочняющего наполнителя углеродные волокна (в виде жгутов, матов, рубленых волокон). Прочные, жесткие, термически и химически устойчивые электро- и теплопроводные материалы с небольшой плотностью и низкими коэффициентом линейного расширения и трения. Из углеродопластов изготавливают детали летательных аппаратов, судов, автомобилей, спортивный инвентарь и др.

УДЕЛЬНАЯ ВЛАЖНОСТЬ, отношение массы водяного пара в некотором объеме воздуха (в г) ко всей массе воздуха в этом объеме (в кг).

УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ, усредненная характеристика пористости или дисперсности соответствующих микропористых или тонкоизмельчен-

ных (диспергированных) твердых тел. Удельную пористость выражают отношением общей поверхности тела к его объему или массе.

УДЕЛЬНЫЙ ВЕС, вес единицы объема вещества. В отличие от плотности, удельный вес не является физико-химической характеристикой вещества, т. к. зависит от места измерения.

УДЕЛЬНЫЙ ОБЪЕМ, объем, занимаемый единицей массы вещества; величина, обратная плотности.

УКСУСНАЯ КИСЛОТА, CH_3COOH , бесцветная с резким запахом жидкость. Для безводной, т. н. «ледяной», кислоты $t_{\text{пл}}$ 16,75 °С, $t_{\text{кип}}$ 118,1 °С. Получают окислением ацетальдегида и другими методами, пищевую уксусную кислоту – уксусно-кислым брожением спиртовых жидкостей. Применяют в пищевой промышленности, для получения лекарственных и душистых веществ, хлоруксусных кислот, как растворитель, напр. в производстве ацетата целлюлозы. Соли и эфиры уксусной кислоты называют ацетатами.

УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ, разделение растворов и коллоидных систем с помощью полупроницаемых мембран в специальных аппаратах под давлением 0,1–0,8 МПа. Применяют для очистки сточных вод, крови, вакцин, фруктовых соков и др.

УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, спектроскопия ультрафиолетовой области спектра. Ультрафиолетовая спектроскопия в области длин волн 200 нм называется вакуумной, т. к. воздух в этой области непрозрачен и для исследований применяют вакуумные спектральные приборы. Области приложения – спектральный анализ, астрофизика, физика и химия плазмы и др.

УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, не видимое глазом электромагнитное излучение в пределах длин волн λ 400 нм. Различают ближнее ультрафиолетовое излучение (400–200 нм) и дальнее, или вакуумное (200–10 нм). С уменьшением λ коэффициент поглощения ультрафиолетового излучения большинства прозрачных тел растет, и при $\lambda < 10^5$ нм прозрачных тел практически нет, в то время как коэффициент отражения материалов падает. Источники ультрафиолетового излучения – высокотемпературная плазма, ускоренные электроны, некоторые лазеры, Солнце, звезды и др.; приемники – фотоматериалы, различные детекторы ионизирующих излучений. Биологическое действие ультрафиолетового излучения обусловлено химическими изменениями поглощающих их молекул живых клеток, главным образом молекул нуклеиновых кислот (ДНК и РНК) и белков, и выражается в нарушениях деления, возникновении мутаций и в гибели клеток. Малые дозы ультрафиолетового излучения оказывают благотворное действие на человека и животных.

УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ СОЛНЦА, коротковолновое электромагнитное излучение (400–10 нм), на долю которого приходится ок. 9% всей энергии излучения Солнца. Ультрафиолетовое излучение Солнца ио-

низирует газы верхних слоев земной атмосферы, что приводит к образованию ионосферы.

УЛЬТРАЦЕНТРИФУГА, машина для создания с помощью вращающегося ротора поля центробежных сил, значительно превосходящего поле земного тяготения (в сотни тысяч раз). Лабораторные ультрацентрифуги применяют для изучения седиментации, разделения частиц размером менее 100 нм (коллоидных систем, молекул белков, нуклеиновых кислот, синтетических полимеров). В специальных ультрацентрифугах ускорения превышают $10^6 g$. Первую ультрацентрифугу изобрел и изготовил Т. Сведберг (1923).

УРАН (лат. Uranium), U, химический элемент III группы периодической системы Менделеева, атомный номер 92, атомная масса 238,0289, относится к актиноидам. Радиоактивен, наиболее устойчивый изотоп ^{238}U (период полураспада $4,47 \cdot 10^9$ лет). Название от планеты Уран. Серебристо-белый металл, плотность $19,04 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}}$ $1134 \text{ }^\circ\text{C}$. Химически активен (порошкообразный уран при нагревании загорается). Минералы – уранинит, настуран, урановые черни, карнотит, тьюмунит. Природный уран состоит из смеси 3 изотопов: ^{238}U (99,282 %), ^{235}U (0,712 %) и ^{234}U (0,006 %). Уран – ядерное топливо; из него получают изотоп плутония ^{239}Pu . ^{235}U – вторичное ядерное горючее.

УРОВНИ ЭНЕРГИИ, значения, которые может принимать энергия квантовой системы (атома, молекулы, кристалла и др.); совокупность уровней энергии образует энергетический спектр системы - непрерывный, дискретный или смешанный.

Ф

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ, состояние термодинамического равновесия многофазной системы. Условие фазового равновесия (помимо равенства давлений и температур всех фаз) – равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах (Гиббса правило фаз).

ФАРАДЕЯ ЗАКОНЫ, основные количественные законы электролиза, согласно которым массы m превращенных веществ пропорциональны количеству прошедшего через электролит электричества q (1-й закон Фарадея) и химическому эквиваленту A вещества (2-й закон Фарадея).

ФАРАДЕЯ ПОСТОЯННАЯ (Фарадея число) , произведение элементарного электрического заряда e на число Авогадро N_A ; постоянная Фарадея определяет количество электричества, прохождение которого через раствор электролита приводит к выделению на электроде 1 моль одновалентного вещества. Названа в честь М. Фарадея. Постоянная Фарадея $F = (96485,3 \pm 0,029) \text{ Кл/моль}$.

ФАРЕНГЕЙТ (Fahrenheit) Габриель Даниель (1686-1736), немецкий физик. Работал в Великобритании и Нидерландах. Изготовил спиртовой (1709) и ртутный (1714) термометры. Предложил температурную шкалу, названную его именем.

ФАРЕНГЕЙТА ШКАЛА, температурная шкала, 1 градус которой (1 °F) равен 1/180 разности температур кипения воды и таяния льда при атмосферном давлении, а точка таяния льда имеет температуру +32 °F. Температура по шкале Фаренгейта связана с температурой по шкале Цельсия (t °C) соотношением $t\text{ °C} = 5/9 (t\text{ °F} - 32)$, $1\text{ °F} = 5/9\text{ °C}$. Предложена Г. Фаренгейтом в 1724.

ФЕРРИТ (от лат. ferrum – железо), в металловедении – структурная составляющая железоуглеродистых сплавов – твердый раствор углерода, а также легирующих элементов в железе.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ, совокупность методов качественного и количественного анализа, основанного на флуоресценции исследуемого вещества. Качественный анализ осуществляют по цвету флуоресцентного излучения, количественный – по интенсивности последнего.

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ, люминесценция, затухающая, в отличие от фосфоресценции, в течение короткого времени после прекращения возбуждения. Как правило, возникает при спонтанных квантовых переходах молекул или атомов, поэтому длительность флуоресценций определяется временем жизни их возбужденного состояния.

ФОСФАТНЫЕ РУДЫ, представлены главным образом фосфоритами и в меньшей степени апатитами. Содержание P_2O_5 в рудах от 2–6 до 25–34 %. Мировые запасы фосфатных руд ок. 180 млрд. т (1990). Главные добывающие страны: Российская Федерация, Казахстан, Эстония, США, Марокко, Тунис, Того.

ФОСФАТЫ, соли и эфиры фосфорных кислот. Различают: ортофосфаты (соли и эфиры ортофосфорной кислоты H_3PO_4) и полимерные фосфаты (полифосфаты, метафосфаты, ультрафосфаты). Соли входят в состав фосфорных удобрений, минеральных подкормок, моющих средств и др. Эфиры – экстрагенты, гидравлические и смазочные жидкости, пластификаторы, антипирены и др.

ФОСФАТЫ КОРМОВЫЕ, соли ортофосфорной кислоты, содержащие фосфор и кальций и используемые в качестве минеральных подкормок для сельскохозяйственных животных.

ФОСФАТЫ ПРИРОДНЫЕ, класс минералов, соли ортофосфорной кислоты; ок. 180 минеральных видов. Преобладают островные и слоистые структуры. Выделяют группы безводных и водных, простых и двойных (сложных) природных фосфатов. Твердость 2–6,5; плотность 1,7–6,0 г/см³. Большинство минералов гипергенного происхождения, используют в качестве сырья для удобрений.

ФОСФИДЫ, химические соединения фосфора с металлами. Кристаллические вещества, легко разлагаются водой или кислотами, выделяя ядовитый фосфористый водород. Фосфиды бора, галлия, индия (BP, GaP, InP) – полупроводниковые материалы, фосфиды цинка (Zn_3P_2) – родентицид.

ФОСФИН (фосфористый водород, гидрид фосфора), PH_3 , бесцветный газ с неприятным запахом, $t_{\text{кип}} -87,42$ °С. Сильный восстановитель. Известен жидкий фосфин, называемый дифосфином P_2H_4 , $t_{\text{кип}} 56$ °С. Самопроизвольно воспламеняется на воздухе. Токсичен.

ФОСФИТЫ, соли и эфиры фосфористой кислоты H_3PO_3 . Соли (напр., NaH_2PO_3 и Na_2HPO_3) – кристаллические вещества. Эфиры (третичные $(\text{RO})_3\text{P}$, вторичные $(\text{RO})_2\text{POH}$ и первичные $\text{ROP}(\text{OH})_2$, где R – органический радикал) – жидкие или твердые вещества. Фосфиты – восстановители, стабилизаторы и антиоксиданты полимеров, полупродукты в синтезе фосфорорганических соединений.

ФОСФОЛИПИДЫ, сложные липиды, содержащие фосфорную кислоту. Содержатся во всех живых клетках, важнейшие компоненты биологических мембран нервной ткани. В составе липопротеидов крови участвуют в транспорте жиров, жирных кислот и холестерина.

ФОСФОПРОТЕИДЫ, сложные белки, содержащие остатки фосфорной кислоты. К фосфопротеидам относят казеин молока, белки куриного яйца (овальбумин и вителлин), ряд ферментов.

ФОСФОР (лат. Phosphorus), P, химический элемент V группы периодической системы Менделеева, атомный номер 15, атомная масса 30,97376. Название от греч. phosphoros – светоносный. Образует несколько модификаций – белый фосфор (плотность $1,828$ г/см³, $t_{\text{пл}} 44,14$ °С), красный фосфор (плотность $2,3$ г/см³, $t_{\text{пл}} 590$ °С) и др. Белый фосфор легко самовоспламеняется, светится в темноте (отсюда название), ядовит; красный менее активен химически, ядовит. Добывают из апатитов и фосфоритов. Главный потребитель – сельское хозяйство (фосфорные удобрения); применяется в спичечном производстве, металлургии (раскислитель и компонент некоторых сплавов), в органическом синтезе и др. Присутствует в живых клетках в виде орто- и пиррофосфорной кислот и их производных.

ФОСФОРА ОКСИДЫ, P_4O_6 , $(\text{PO}_2)_n$, P_4O_{10} . Наиболее важны P_4O_6 (фосфористый ангидрид) с $t_{\text{пл}} 23,9$ °С и P_4O_{10} (фосфорный ангидрид). Последние также обозначают формулами P_2O_3 и P_2O_5 соответственно. P_2O_5 – осушитель газов и жидкостей, дегидратирующий агент, катализатор полимеризации изобутилена, компонент фосфатных стекол и др.

ФОСФОРА ХЛОРИДЫ, трихлорид PCl_3 – бесцветная дымящая на воздухе жидкость с резким запахом; $t_{\text{пл}} 90,34$ °С, $t_{\text{кип}} 75,3$ °С; полупродукт в синтезе фосфорорганических соединений. Пентахлорид PCl_5 – зеленовато-белые кристаллы; $t_{\text{пл}} 160$ °С (в запаянной трубке); хлорирующий агент в органическом синтезе. Хлориды фосфора ядовиты.

ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ, люминесценция более длительная, чем флуоресценция (граница условна). Фосфоресценция может продолжаться после прекращения возбуждения от нескольких микросекунд до нескольких суток. Наблюдается у кристаллофосфоров, органических люминофоров и

жидкостей. Происходит при квантовых переходах из электронных метастабильных состояний в нормальное.

ФОСФОРИЛАЗЫ, ферменты, катализирующие в клетках присоединение остатка фосфорной кислоты к углеводам и др. веществам. Играют ключевую роль в мобилизации запасных углеводов, участвуя в расщеплении крахмала и гликогена.

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ, введение в органическое соединение остатка какой-либо фосфорной кислоты (обычно ортофосфорной H_3PO_4) или ее производных, напр.: $C_2H_5OH + ClP(O)(OCH_3)_2 = C_2H_5OP(O)(OCH_3)_2 + HCl$. Т. н. биологическое фосфорилирование играет важную роль в обмене веществ (в процессах окисления, при синтезе белков, фосфолипидов, нуклеиновых кислот и др.).

ФОСФОРИСТЫЕ КИСЛОТЫ: ортофосфористая H_3PO_3 , пиропосфористая $H_4P_2O_5$ и метафосфористая HPO_2 . H_3PO_3 в безводном состоянии – бесцветные гигроскопические кристаллы, $t_{пл}$ 74 °С. Фосфористые кислоты и их соли применяют как восстановители.

ФОСФОРИТНАЯ МУКА, фосфорное удобрение для кислых почв под различные сельскохозяйственные культуры. В основе $Ca_3(PO_4)_2$. Содержит 19–30% P_2O_5 . Используется в компостах.

ФОСФОРИТЫ, осадочные горные породы, насыщенные фосфатами (главным образом апатитом). Содержание P_2O_5 5–34 %. Фосфориты встречаются обычно в форме желваков среди осадочных пород и в виде пластовых тел (иногда большой мощности). Входят в состав фосфатных руд. Применяются главным образом для производства фосфорных удобрений. Основные запасы в Марокко, США, России, Казахстане, Украине, Австралии.

ФОСФОРНЫЕ КИСЛОТЫ: ортофосфорная кислота H_3PO_4 и конденсированные фосфорные кислоты (пиропосфорная $H_4P_2O_7$, полифосфорные, метафосфорные и ультрафосфорные). H_3PO_4 – кислота средней силы, $t_{пл}$ 42,35 °С; полупродукт в производстве удобрений, фармацевтических препаратов, кормовых концентратов, катализатор в органическом синтезе.

ФОСФОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ, минеральные вещества, используемые как источник фосфора для питания растений. Суперфосфат, фосфоритная мука, преципитат и др. эффективны на разных почвах под различные сельскохозяйственные культуры на фоне обеспеченности растений азотом и калием.

ФОСФОРОЛИЗ, ферментативный процесс расщепления гликозидных связей с образованием гликозилмонофосфорных эфиров, протекающий в тканях животных, растений и в микроорганизмах. В результате фосфоролиза происходит как распад сложных органических соединений (гликогена, крахмала, нуклеозидов), так и их синтез.

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, содержат в молекуле атом фосфора, связанный с углеродом, напр. триалкилфосфины R_3P , кислоты типа $RP(OH)_2$ (R – органический радикал). Часто к фосфорорганическим

соединениям относят также соединения, в которых Р связан с углеродом через атомы О, N или S, напр. нуклеиновые кислоты, аденозинтрифосфат. Синтетические фосфорорганические соединения - пестициды, пластификаторы, растворители, антипирены и др. Некоторые фосфорорганические соединения, напр. зоман, ви-газ, высокотоксичны.

ФТОР (лат . Fluogum), F, химический элемент VII группы периодической системы Менделеева, атомный номер 9, атомная масса 18,998403, относится к галогенам. Бледно-желтый газ с резким запахом, $t_{пл} -219,699\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} -188,200\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность $1,70\text{ г/см}^3$. Самый активный неметалл: реагирует со всеми элементами, кроме гелия, неона и аргона. Взаимодействие фтора со многими веществами легко переходит в горение и взрыв. Фтор разрушает многие материалы (отсюда название: греч. phthoros - разрушение). Главные минералы – флюорит, криолит, фторапатит. Применяют фтор для получения фторорганических соединений и фторидов; фтор входит в состав тканей живых организмов (кости, зубная эмаль).

ФТОРВОЛОКНО, формуют из фторсодержащих полимеров, главным образом политетрафторэтилена. Ткани из фторволокна используются для изготовления фильтров, космических скафандров и др. защитной одежды, как электроизоляционный материал.

ФТОРИДЫ, химические соединения фтора с другими элементами. Фториды большинства металлов (соли фтористоводородной кислоты) – кристаллы с высокими температурами плавления, фториды неметаллов – жидкости или газы. Фториды используют для получения фтора (флюорит), как окислители в ракетных топливах (ClF_3 , ClF_5), для изотопного разделения урана (UF_6), производства оптических стекол (LiF , MgF_2 , CaF_2 и др.), фторирования (CoF_3 , AgF), как диэлектрики (SF_6).

ФТОРИДЫ ПРИРОДНЫЕ, подкласс минералов, простые и двойные соли фтористоводородной кислоты. Включают св. 20 минералов, главные - флюорит и криолит.

ФТОРИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА (плавиковая кислота), раствор фтористого водорода в воде, сравнительно слабая кислота. Взаимодействует с силикатными материалами, чем пользуются для травления стекла, удаления песка с металлического литья.

ФТОРИСТЫЙ ВОДОРОД HF, бесцветная, легкоподвижная, дымящая на воздухе жидкость с резким запахом; плотность $0,98\text{ г/см}^3$ (при $12\text{ }^{\circ}\text{C}$), $t_{пл} -83,36\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} 19,52\text{ }^{\circ}\text{C}$. С водой смешивается во всех соотношениях, образуя фтористоводородную кислоту. Применяют в производстве фтора, фторорганических соединений, искусственного криолита (для выплавки Al), фторидов, при переработке танталовых и ниобиевых концентратов. Очень ядовит.

ФТОРКАУЧУКИ (фторсодержащие каучуки), продукты полимеризации фторорганических соединений, главным образом смесей винилиденфторида с трифторхлорэтиленом $[-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFCl}-]_n$ или с гексафторпропиле-

ном $[-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-]_n$. Резины из фторкаучука термостойки, не горючи, устойчивы к окислителям, маслам, топливам. Применяются главным образом в производстве различных уплотнителей, эксплуатируемых выше $200\text{ }^\circ\text{C}$.

ФТОРОПЛАСТЫ, общее название синтетических термопластичных полимеров – продуктов полимеризации фторпроизводных, олефинов. Наиболее распространенные фторопласты – фторлон-4 и фторлон-3.

ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ГРУППА, структурный фрагмент молекулы, характерный для данного класса органических соединений и определяющий его химические свойства (напр., ОН у спиртов, СООН у кислот, NO_2 у нитросоединений).

Х

ХЕМОСОРБЦИЯ (от хемо... и сорбция), поглощение вещества поверхностью какого-либо тела (хемосорбента) в результате образования химической связи между молекулами вещества и хемосорбента.

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ, объединяет ряд подотраслей: горнохимическую, основную химическую промышленность, промышленность минеральных удобрений, полимерных материалов (производство синтетического каучука, синтетических смол и пластических масс, химических волокон), синтетических красителей, промышленность бытовой химии, лакокрасочную, резино-асбестовую, фотохимическую и химико-фармацевтическую.

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОПОЛКА, уничтожение гербицидами сорняков в посевах и посадках культурных растений. Улучшает условия жизнедеятельности возделываемых растений, повышает урожайность.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ, взаимодействие атомов, обуславливающее их соединение в молекулы и кристаллы. Химическая связь имеет в основном электромагнитный характер. При образовании химической связи происходит перераспределение электронной плотности связывающихся атомов. По характеру этого распределения химические связи классифицируют на ковалентную, ионную, координационную, металлическую. По числу электронных пар, участвующих в образовании данной химической связи, различают простые (одинарные), двойные, тройные химические связи, по симметрии электронного распределения σ - и π -связи, по числу непосредственно взаимодействующих атомов – двух-, трех- и многоцентровые.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ, наука о методах и средствах рациональной химической переработки сырья, полуфабрикатов и промышленных отходов. Неорганическая химическая технология включает переработку минерального сырья (кроме металлических руд), получение кислот, щелочей, минеральных удобрений; органическая химическая технология – переработку нефти, угля, природного газа и др. горючих ископаемых, получение синтетических полимеров, красителей, лекарственных средств и др. Теоретические основы химической технологии – химия, физика, механика, ма-

тематика (в частности, математическое моделирование). Современная химическая технология характеризуется созданием агрегатов большой единичной мощности, освоением процессов, в которых используются сверхвысокие и сверхнизкие температуры и давления, применением высокоэффективных катализаторов, получением веществ с необычными ценными свойствами (сверхчистых и сверхтвердых, жаростойких и жаропрочных и др.).

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, раздел науки, пограничный между химией и физикой. Изучает электронную структуру молекул и твердых тел, молекулярные спектры, элементарные акты химических реакций, процессы горения и взрыва и др., с использованием методов теоретической и экспериментальной (оптическая и радиоспектроскопия, рентгеновский структурный анализ, масс-спектрометрия и др.) физики. Сформировалась в конце 20-х – нач. 30-х гг. 20 в. в связи с развитием квантовой механики и использованием ее представлений в химии. Сейчас граница между химической физикой и физической химией условна. Термин введен немецким химиком А. Эйкенем в 1930.

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЙСКА, специальные войска для обеспечения действий войск (сил) в операции (бою) в условиях радиоактивного, химического и биологического заражения. Состоят из подразделений и частей радиационной и химической разведки, специальной обработки и др.

ХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСПОРТНЫЕ РЕАКЦИИ, обратимые химические реакции, сопровождающиеся переносом исходного твердого или жидкого вещества из одной температурной зоны в другую в результате образования и разложения промежуточных газообразных соединений. Применяют для очистки цветных, редких и рассеянных металлов, при получении полупроводников, монокристаллов, эпитаксиальных и монокристаллических пленок и др.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, включает качественный и количественный анализ. В химическом анализе используют химические методы, основанные на химических реакциях определяемых веществ в растворах, напр. гравиметрический и титриметрический анализ; физико-химические методы, основанные на измерении физических величин, изменение которых обусловлено химическими реакциями (потенциометрия, амперометрическое титрование и др.); в основе физических методов лежит изменение физических характеристик, обусловленных химической индивидуальностью веществ, напр. спектральный анализ, активационный анализ.

ХИМИЧЕСКИЙ ЛАЗЕР, газовый лазер, в котором активная среда образуется в результате химических реакций. В непрерывном режиме мощность достигает нескольких кВт. Используется в лазерной спектроскопии, в лазерном разделении изотопов и др.

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ, понятие, используемое для описания термодинамического равновесия в многокомпонентных системах. Обычно

химический потенциал компонента системы вычисляют как частную производную гиббсовой энергии по числу частиц (или молей) этого компонента при постоянной температуре, давлении и массах других компонентов. В равновесной гетерогенной системе химические потенциалы каждого из компонентов во всех фазах, составляющих систему, равны (условие фазового равновесия). Для любой химической реакции сумма произведений химического потенциала всех участвующих в реакции веществ на их стехиометрический коэффициент равна нулю (условие химического равновесия).

ХИМИЧЕСКИЙ РАКЕТНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ (термохимический), работает на химическом ракетном топливе. Основной двигатель всех ракет и космических летательных аппаратов. В камере сгорания образуется горячий газ, который затем вытекает из сопла. Максимальная скорость струи вытекающего газа ок. 4500 м/с, тяга – от долей н до десятков Мн. Основные типы химических ракетных двигателей – жидкостные ракетные двигатели (ЖРД), ракетные двигатели твердого топлива (РДТТ) и гибридные ракетные двигатели.

ХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ, численно равен массе вещества (в атомных единицах массы), реагирующей с 1 ионом H^+ или OH^- в реакциях нейтрализации, с 1 электроном в окислительно-восстановительных реакциях, с $1/n$ частью металла с валентностью n в комплексонометрии и т. д. Напр., в реакции $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$ на 1 ион H^+ кислоты приходится 1 молекула $NaOH$ (молекулярная масса 40), на 1 ион OH^- – $1/2$ молекулы H_2SO_4 (молекулярная масса 98); поэтому химический эквивалент $NaOH$ равен 40, H_2SO_4 – 49, т. е. $98/2$.

ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ КОНСТАНТА, величина, выражающая соотношение между концентрациями (парциальными давлениями, летучестьями, активностями) компонентов системы в состоянии химического равновесия. Численные значения химического равновесия константы позволяют рассчитывать выход продуктов реакции в данных условиях по начальным концентрациям реагирующих веществ.

ХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ БИОСФЕРЫ, попадание химических веществ в живые организмы и среду их обитания (атмосферу, гидросферу, почву) в количествах, превышающих нормативные.

ХИМИЧЕСКОЕ ОРУЖИЕ, боевые отравляющие вещества и средства их применения (ракеты, снаряды, мины, авиационные бомбы и др.). Химическое оружие относится к оружию массового поражения. Применение химического оружия запрещено Женевским протоколом 1925, который ратифицировали (или присоединились к нему) св. 100 государств. Однако его разработка, производство и накопление продолжают.

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ, получение твердых веществ с помощью химических реакций, в которых участвуют газообразные реагенты. Используют для получения текстурированных покрытий,

монокристаллов, эпитаксиальных и монокристаллических пленок (напр., в планарной технологии), нитевидных монокристаллов («усов»), барьерных слоев (предотвращающих разрушение покрытий на соплах ракет), при изготовлении различных изделий сложной конфигурации и др.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ, состояние реагирующей системы, при котором в ней протекают только обратимые реакции. Параметры состояния системы при химическом равновесии не зависят от времени; состав такой системы называют равновесным.

ХИМИЯ (возможно, от греч. *Chemia* – Хемия, одно из древнейших названий Египта), наука, изучающая превращения веществ, сопровождающиеся изменением их состава и (или) строения. Химические процессы (получение металлов из руд, крашение тканей, выделка кожи и др.) использовались человечеством уже на заре его культурной жизни. В 3-4 вв. зародилась алхимия, задачей которой было превращение неблагородных металлов в благородные. С эпохи Возрождения химические исследования все в большей степени стали использовать для практических целей (металлургия, стеклоделие, производство керамики, красок); возникло также особое медицинское направление алхимии – ятрохимия. Во 2-й пол. 17 в. Р. Бойль дал первое научное определение понятия "химический элемент". Период превращения химии в подлинную науку завершился во 2-й пол. 18 в., когда был сформулирован закон сохранения массы при химических реакциях (см. также М. В. Ломоносов, А. Лавуазье). В нач. 19 в. Дж. Дальтон заложил основы химической атомистики, А. Авогардо ввел понятие "молекула". Эти атомно-молекулярные представления утвердились лишь в 60-х гг. 19 в. Тогда же А. М. Бутлеров создал теорию строения химических соединений, а Д. И. Менделеев открыл периодический закон (см. Периодическая система элементов Менделеева). С кон. 19 – нач. 20 вв. важнейшим направлением химии стало изучение закономерностей химических процессов. В современной химии отдельные ее области – неорганическая химия, органическая химия, физическая химия, аналитическая химия, химия полимеров стали в значительной степени самостоятельными науками. На стыке химии и других областей знания возникли, напр., биохимия, агрохимия, геохимия. На законах химии базируются такие технические науки, как химическая технология, металлургия.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА, изучает реакции, в которых участвует одно или несколько веществ в кристаллическом или твердом аморфном (стеклообразном) состоянии. На скорость таких реакций и выход продукта влияют тип химической связи между частицами, кристаллическая структура, наличие дефектов, диффузия реагирующих частиц, фазовые переходы и т. п. Представления химии твердого тела используются в микроэлектронике, синтезе новых материалов (керметов, сверхпроводников и др.).

ХЛОР (лат. *Chlorum*), Cl, химический элемент VII группы периодической системы Менделеева, атомный номер 17, атомная масса 35,453, относится

к галогенам. Название от греч. chloros – желто-зеленый. Газ желто-зеленого цвета с резким запахом; плотность 3,214 г/л; $t_{пл}$ -101°C ; $t_{кип}$ $-33,97^{\circ}\text{C}$; при обычной температуре легко сжижается под давлением 0,6 МПа. Химически очень активен (окислитель). Главные минералы – галит (каменная соль), сильвин, бишофит; морская вода содержит хлориды натрия, калия, магния и др. элементов. Применяют в производстве хлорсодержащих органических соединений (60–75 %), неорганических веществ (10–20 %), для отбелики целлюлозы и тканей (5–15 %), для санитарных нужд и обеззараживания (хлорирования) воды. Токсичен.

ХЛОРА ОКСИДЫ: гемиоксид Cl_2O (желто-коричневый газ), диоксид ClO_2 (зеленовато-желтый газ), триоксид Cl_2O_6 (темно-коричневая жидкость), хлорный ангидрид Cl_2O_7 (бесцветная жидкость). Сильные окислители, взрывоопасны. ClO_2 – отбеливатель целлюлозы, тканей, бумаги.

ХЛОРАМИНЫ Б и Т, ароматические соединения общей формулы $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NaCl}_3\text{N}_2\text{O}$ (X – Н и CH_3 соответственно). Бесцветные кристаллы, $t_{пл}$ $180\text{--}185^{\circ}\text{C}$ (с разложением) и $175\text{--}180^{\circ}\text{C}$. Отбеливатели, дегазирующие и дезинфицирующие вещества (аналогичное применение имеют дихлорамины Б и Т).

ХЛОРАРГИРИТ (кераргирит), минерал подкласса хлоридов, AgCl . Серые, бурые корочки, сплошные массы. Твердость 2,5; плотность $5,6\text{ г/см}^2$. Гипергенного происхождения. Руда серебра.

ХЛОРАТОР, аппарат, используемый для хлорирования органических и неорганических соединений, для дозирования хлора и приготовления его водного раствора.

ХЛОРАТЫ, соли хлорноватой кислоты HClO_3 . Кристаллы; при обычной температуре устойчивы, при нагревании взрывоопасны. Важны: калия хлорат (бертоллетова соль), хлорат натрия NaClO_3 и хлорат магния $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$. Хлораты применяют как окислители, гербициды и дефолианты.

Ядовиты.

ХЛОРИТЫ, группа слюдopodobных породообразующих минералов подкласса слоистых силикатов. Характерно отсутствие щелочей и Са. Буро-зеленые, зернистые, листоватые массы. Твердость 1,5–2,5; плотность $2,6\text{--}3,3\text{ г/см}^3$. По происхождению в основном гидротермальные и метаморфические. Железистые хлориты (шамозит, тюрингит) входят в состав железных руд.

ХЛОРИТЫ, соли хлористой кислоты HClO_2 . Кристаллы, хорошо растворимые в воде; в твердом состоянии при нагревании и ударе взрываются. В кислой среде – сильные окислители. NaClO_2 применяют для отбеливания тканей, целлюлозы, бумаги.

ХЛОРНАЯ ВОДА, раствор хлора в воде. Помимо хлора содержит соляную и хлорноватистую кислоты ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{HClO}$). Сильный окислитель. Применяется, напр., для отбеливания тканей.

ХЛОРНАЯ ИЗВЕСТЬ (известь белильная), химический продукт, образующийся при взаимодействии хлора с гашеной известью. Хлорная известь представляет собой сложный комплекс $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кристаллизационной воды. Зернистый белый порошок с резким запахом. Применяют для дезинфекции, дегазации, отбеливания целлюлозы и тканей.

ХЛОРНАЯ КИСЛОТА, HClO_4 , одна из самых сильных кислот. В свободном состоянии бесцветная жидкость, дымящая на воздухе; со временем темнеет и становится взрывоопасной. Применяют при разложении сложных руд, при анализе минералов, в качестве катализатора. Соли хлорной кислоты – перхлораты.

ХЛОРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА, HClO , слабая кислота. Образуется при растворении хлора в воде; неустойчива. Существует только в разбавленных водных растворах. Сильный окислитель. Хлорноватистая кислота и ее соли – гипохлориты применяют как отбеливающие и дезинфицирующие средства.

ХРОМ (лат. Chromium), Cr, химический элемент VI группы Периодической системы Менделеева, атомный номер 24, атомная масса 51,9961. Название от греч. chroma – цвет, краска (из-за яркой окраски соединения). Голубовато-серебристый металл; плотность $7,19 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 1890 \text{ }^\circ\text{C}$. На воздухе не окисляется. Главные минералы – хромиты. Хром – обязательный компонент нержавеющей, кислотоупорных, жаростойких сталей и большого числа других сплавов (нихромы, хромали, стеллит). Применяется для хромирования. Соединения хрома – окислители, неорганические пигменты, дубители.

ХРОМА ОКСИДЫ: оксид CrO , секстиоксид Cr_2O_3 , диоксид CrO_2 и триоксид (хромовый ангидрид) CrO_3 . Cr_2O_3 – темно-зеленые кристаллы; компонент футеровок металлургических печей, шлифовальных и притирочных паст; пигмент для стекла и керамики; катализатор многих процессов. CrO_3 – темно-красные гигроскопические кристаллы; сильный окислитель; применяют при хромировании, для получения хрома, отбеливания масел, жиров и др., как протраву при крашении тканей, пигмент для керамики, стекла и резины. Ядовиты.

ХРОМАЛЬ (от хром и алюминий), сплав Fe (основа) с Cr (17–30%) и Al (4,5–6,0%). Высокие жаростойкость и удельное электрическое сопротивление. Изготавливают нагревательные элементы электрических печей и приборов. Максимальная рабочая температура $1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

ХРОМАНСИЛЬ (от хром и лат. Manganum – марганец, Silicium – кремний), конструкционная среднелегированная сталь, содержащая Cr, Mn, Si (примерно по 1%). Изготавливают ответственные конструкции в самолетостроении и машиностроении.

ХРОМАТОГРАФИЯ (от греч. chroma, род. п. chromatosis – цвет и ...графия), метод разделения и анализа смесей, основан на различном распределении их компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной (элю-

ентом). Хроматография может быть основана на различной способности компонентов к адсорбции (адсорбционная хроматография), абсорбции (распределительная хроматография), ионному обмену (ионообменная хроматография) или др. В зависимости от агрегатного состояния элюента различают газовую и жидкостную хроматографию. Хроматографическое разделение проводят в трубках, заполненных сорбентом (колоночная хроматография); в капиллярах длиной несколько десятков метров, на стенки которых нанесен сорбент (капиллярная хроматография); на пластинках, покрытых слоем адсорбента (тонкослойная хроматография); на бумаге (бумажная хроматография). Хроматографию широко используют в лабораториях и в промышленности для контроля производства и выделения индивидуальных веществ.

ХРОМАТЫ, соли хромовой кислоты H_2CrO_4 – хроматы (VI), хромистой $HCrO_2$ – хроматы (III), или хромиты, и дихромовой $H_2Cr_2O_7$ – дихроматы. Сильные окислители. Растворимые в воде хроматы калия, натрия - протравы при крашении, консерванты древесины, дубители кожи. Нерастворимые хроматы свинца, олова, цинка и др. – пигменты (кроны). Ядовиты.

ХРОМИРОВАНИЕ, электролитическое нанесение тонкого слоя хрома на поверхность металлических изделий либо диффузное насыщение хромом поверхностного слоя стальных изделий для повышения твердости, предотвращения коррозии или в защитно-декоративных целях.

ХРОМОВАЯ СМЕСЬ, раствор дихромата калия или натрия ($K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$) в концентрированной серной кислоте; используется для мытья стеклянной химической посуды.

ХРОМОВЫЕ КВАСЦЫ, кристаллогидраты двойных солей типа $MeCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, где Me – одновалентный катион (напр., K^+ , Na^+ , NH_4^+ и др.). Хорошо растворимы в воде. Применяют при дублении кож (отсюда название кожи "хром"), в текстильной промышленности, в фотографии.

ХРОМОВЫЕ КИСЛОТЫ, не выделенные в свободном виде кислоты общей формулы $xCrO_3 \cdot H_2O$. Хромовая кислота H_2CrO_4 средней силы, дихромовая $H_2Cr_2O_7$ более сильная; их соли – соответственно хроматы и дихроматы. Растворы хромовой кислоты используют при электролитическом хромировании и получении хрома электролизом. Хромовые кислоты ядовиты, и при пользовании ими необходимо строгое соблюдение правил техники безопасности.

ХРОМОВЫЕ РУДЫ. Главные промышленные минералы – хромшпинелиды и некоторые минералы, содержащие примесь хрома: серпентин, хлорит, оливин, пироксен и др. Различают сплошные и вкрапленные хромовые руды. Содержание Cr_2O_3 10-62%. Мировые запасы св. 1,6 млрд. т (1990). Главные добывающие зарубежные страны – Южно-Африканская Республика, Турция, Финляндия, Зимбабве, Индия, Казахстан.

ХРУСТАЛЬ (от греч. *krystallos* – кристалл), особый вид стекла, в состав которого входит в значительных количествах оксид свинца (или бария).

Название по аналогии с горным хрусталем. Изделия из хрусталя, украшенные гравировкой, огранкой, резьбой, отличаются яркой, многоцветной игрой света.

Ц

ЦЕЗИЙ (лат. Caesium), Cs, химический элемент I группы периодической системы Менделеева, атомный номер 55, атомная масса 132,9054. Назван от латинского caesius – голубой (открыт по ярко-синим спектральным линиям). Серебристо-белый металл из группы щелочных; легкоплавкий, мягкий, как воск; плотность $1,904 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}}$ 28,4 °С. На воздухе воспламеняется, с водой реагирует со взрывом. Основной минерал – поллуцит. Применяют при изготовлении фотокатодов и как геттер; пары цезия – рабочее тело в МГД-генераторах, газовых лазерах.

ЦЕЛЛЮФАН, прозрачная пленка из вискозы; упаковочный материал.

ЦЕЛЛУЛОИД, пластмасса на основе пластифицированного нитрата целлюлозы. Применяется, напр., для остекления приборов, изготовления канцелярских товаров, игрушек и др. Из-за горючести заменяется другими пластмассами.

ЦЕЛЛЮЛОЗА (франц. cellulose, от лат. cellula, букв. – комнатка, здесь – клетка) (клетчатка), полисахарид, образованный остатками глюкозы; главная составная часть клеточных стенок растений, обуславливающая механическую прочность и эластичность растительных тканей. В коробочках хлопчатника содержится 95–98 % целлюлозы, в лубяных волокнах 60–85 %, в стволовой древесине 40–55%. В природе разложение целлюлозы осуществляют организмы, имеющие целлюлазу. Природные (хлопковые, лубяные) и модифицированные волокна из целлюлозы используются в текстильной промышленности, в производстве бумаги, картона, пластмасс, лаков и пр.

ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ, отрасль промышленности, выпускающая различные виды волокнистых полуфабрикатов (в т. ч. сульфитную и сульфатную целлюлозу), бумагу, картон и изделия из них. Основное сырье – древесина хвойных (ель, сосна, пихта, лиственница) и лиственных (осина, бук, клен, береза, тополь, эвкалипт) пород, солома, тростник, отходы деревообработки, макулатура. Побочные продукты отрасли: кормовые дрожжи, канифоль, скипидар, жирные кислоты и др.

ЦЕМЕНТ (нем. Zement), собирательное название порошкообразных вяжущих веществ (преимущественно гидравлических), способных при смешивании с водой (иногда с водными растворами солей) образовывать пластичную массу, приобретающую затем камневидное состояние. Основные виды: портландцемент, шлаковые и пуццолановые цементы, глиноземистый цемент, специальные виды цемента (напр., кислотоупорный). Промышленное производство с 19 в.

ЦИНК (лат. Zincum), Zn, химический элемент II группы периодической системы Менделеева, атомный номер 30, атомная масса 65,39. Серебристо-

белый металл; плотность $7,133 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 419,5 \text{ }^\circ\text{C}$. На воздухе покрывается защитной пленкой оксида. Важнейший минерал – сфалерит. Применяют в щелочных аккумуляторах, для цинкования, получения многих сплавов (напр., латуни).

ЦИНКА ОКСИД, ZnO , бесцветные кристаллы, малорастворимые в воде. В природе – минерал цинкит. Применяется как белый пигмент, активатор вулканизации каучуков, в косметике и медицине.

ЦИНКА СУЛЬФАТ (сернокислый цинк), ZnSO_4 , бесцветные кристаллы. Растворяется в воде. Из растворов кристаллизуется $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – цинковый купорос. Применяют в производстве вискозы, глазури, для защиты древесины от гниения.

ЦИНКА СУЛЬФИД (сернистый цинк), ZnS , бесцветные кристаллы. В воде почти нерастворим. В природе – минералы сфалерит и вюрцит. Входит в состав литопона (белый пигмент). Полупроводниковый материал, люминофор.

ЦИНКА ХЛОРИД (хлористый цинк), ZnCl_2 , бесцветные кристаллы. Очень гигроскопичен, растворяется в воде. Применяют для пропитки дерева (напр., шпал), при травлении и пайке металлов, в химическом синтезе.

ЦИНКИТ, минерал класса оксидов, ZnO . Темно-красные, реже оранжево-желтые зернистые и листоватые агрегаты. Твердость 4–5; плотность ок. $5,7 \text{ г/см}^3$. По происхождению контактово-метасоматический. Редкий.

ЦИНКОВАНИЕ, нанесение слоя цинка или его сплава на поверхность металлических изделий или насыщение цинком поверхностных слоев для защиты от коррозии.

ЦИНКОВЫЕ РУДЫ, основной минерал сфалерит, кроме того, каламин, смитсонит и др. Цинковые руды – составная часть полиметаллических и медноколчеданных руд, реже образуют самостоятельные залежи. Главные добывающие страны: Австралия, Канада, Испания, Казахстан, Мексика, Перу, Россия, США.

ЦИНКОВЫЙ КУПОРОС, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Цинка сульфат.

ЦИРКОНИЙ (лат. Zirconium), Zr , химический элемент IV группы периодической системы Менделеева, атомный номер 40, атомная масса 91,224. Назван по минералу циркону. Серебристо-белый металл, твердый, тугоплавкий; плотность $6,50 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 1855 \text{ }^\circ\text{C}$. Химически очень стоек (на воздухе покрывается защитной пленкой ZrO_2). Промышленные источники – минералы циркон и бадделеит. Сплавы на основе циркония – конструкционные материалы в ядерной энергетике. Цирконий входит также в состав сплавов для изготовления химической аппаратуры, хирургических инструментов и пр. Некоторые сплавы циркония – сверхпроводники. Сверхтугоплавкие карбид ($t_{\text{пл}} 3800 \text{ }^\circ\text{C}$), борид и нитрид циркония – материалы для жаростойкой керамики.

ЦИРКОНИЯ ДИОКСИД, ZrO_2 , бесцветные кристаллы; $t_{\text{пл}} 2700^\circ\text{C}$; в воде и кислотах нерастворим. В природе – минерал бадделеит. Компонент кера-

мики, огнеупоров, эмалей, специальных стекол, лазерных материалов; твердый электролит; пьезоэлектрик. Синтетические монокристаллы циркония диоксида – фианиты.

Ч

ЧИЛИЙСКАЯ СЕЛИТРА (нитронатрит), минерал, натрия нитрат, NaNO_3 . Главным образом почвенные выцветы, корки, порошковатые массы белого, желтоватого, красно-коричневого, серого цвета. Твердость 1,5–2,0; плотность 2,3 г/см³. Образуется в основном за счет вулканической деятельности или окисления азота. Сырье для удобрений, изготовления взрывчатых веществ и др. Главные месторождения – в Чили.

ЧУГУН (тюрк.), сплав Fe (основа) с C (обычно 2–4 %), содержащий постоянные примеси (Si, Mn, S, P), а иногда и легирующие элементы (Cr, Ni, V, Al и др.); как правило, хрупок. Получают из железорудных материалов в доменных печах. Основная масса чугуна (св. 85 %) перерабатывается в сталь (передельный чугун), остальная применяется для изготовления фасонного литья (литейный чугун). По микроструктуре различают серый чугун (углерод в виде пластинчатого или шаровидного графита), белый чугун (углерод в виде цементита) и ковкий чугун, получаемый отжигом белого чугуна (хлопьевидный графит).

Э

ЭБОНИТ (от греч. ebenos – черное дерево), твердый продукт вулканизации натурального или синтетического каучука большими количествами серы. Отличается высокой кислото- и щелочестойкостью, электроизоляционными свойствами. Применяется, напр., для изготовления аккумуляторных баков.

ЭКВИВАЛЕНТОВ ЗАКОН, один из законов химии, устанавливающий, что отношения масс веществ, вступающих в химическое взаимодействие, равны или кратны их химическим эквивалентам. В общей форме сформулирован У. Волластоном в 1807.

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ (от экзо... и греч. therme – тепло), химическая реакция (напр., горение), при которой из реагирующей системы в окружающую среду выделяется тепло.

ЭЛАСТОМЕРЫ, полимеры, обладающие при обычных температурах высокоэластичными свойствами, т. е. способные к огромным (до многих сотен процентов) обратимым деформациям растяжения. Типичные эластомеры – каучуки и резины.

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ, разделение веществ, основанное на их электролитической диссоциации и переносе образовавшихся ионов через мембрану под действием разности потенциалов, создаваемой в растворе по обе стороны мембраны. Применяется для обессоливания воды и других жидкостей; особенно эффективен при использовании т. н. ионитовых мембран, избирательно пропускающих катионы либо анионы. На электродиализе основано введение лекарств через кожу (ионофорез).

ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ в электрохимии, разность электрических потенциалов на границе фаз электрод – электролит. На практике пользуются значениями т. н. относительного электродного потенциала, равного разности электродного потенциала, данного электрода и электрода сравнения (напр., нормального водородного).

ЭЛЕКТРОЛИЗ, совокупность процессов электрохимического окисления - восстановления, происходящих на погруженных в электролит электродах при прохождении электрического тока. Применяется для получения многих веществ (металлов, водорода, хлора и др.), при нанесении металлических покрытий (гальваностегия), воспроизведении формы предметов (гальванопластика).

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ, полный или частичный распад молекул растворенного вещества на ионы в результате взаимодействия с растворителем. Обуславливает ионную проводимость растворов электролитов.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ КОНДЕНСАТОР, содержит в качестве одной из обкладок электролит или полупроводник, а в качестве второй - металлическую пластинку, покрытую оксидным слоем. Имеет большую удельную емкость. Применяется преимущественно в электрических фильтрах НЧ при напряжениях до 600 В.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ, жидкие или твердые вещества, в которых в скольконибудь заметных концентрациях присутствуют ионы, способные перемещаться и проводить электрический ток. В узком смысле – соли, растворы которых проводят электрический ток из-за наличия ионов, образующихся в результате электролитической диссоциации. Содержатся во всех жидких системах живых организмов, служат средой для проведения многих химических синтезов.

ЭЛЕКТРОН (e , e^-), стабильная отрицательно заряженная элементарная частица со спином $1/2$, массой ок. $9 \cdot 10^{-28}$ г и магнитным моментом, равным магнетону Бора; относится к лептонам и участвует в электромагнитном, слабом и гравитационном взаимодействиях. Электрон – один из основных структурных элементов вещества; электронные оболочки атомов определяют оптические, электрические, магнитные и химические свойства атомов и молекул, а также большинство свойств твердых тел.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА металлов, осуществляется электрическим током в электролите. См. также Электролиз.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА, совокупность методов качественного и количественного анализа, основанных на исследовании электрохимических свойств анализируемых систем. Важнейшие методы: кондуктометрия, вольтамперометрия, потенциометрия, кулонометрия.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР (ЭХГ), химический источник тока, в котором реагенты в ходе электрохимической реакции непрерывно поступают к электродам. Состоит из батареи топливных элементов, а также

систем хранения и подачи реагентов, отвода продуктов реакции, контроля и управления. Используются, напр., в системах энергопитания космических аппаратов. К. п. д. до 80%.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ, отношение массы вещества, выделившегося на гальваническом электроде при электролизе, к количеству электричества, прошедшего через электролит. Согласно 2-му Фарадея закону, электрохимический эквивалент вещества пропорционален его химическому эквиваленту. В Международной системе единиц (СИ) выражается в кг/Кл.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, раздел физической химии, в котором изучаются свойства систем, содержащих подвижные ионы (растворов, расплавов или твердых электролитов), а также явления, возникающие на границе двух фаз (напр., металла и раствора электролита) вследствие переноса заряженных частиц (электронов и ионов). Электрохимия разрабатывает научные основы электролиза, электросинтеза, гальванотехники, защиты металлов от коррозии, создания химических источников тока и др. Электрохимические процессы играют важную роль в жизнедеятельности организмов, напр., в передаче нервных импульсов.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ, совокупность методов качественного и количественного определения химических элементов в анализируемом веществе.

ЭМАНУЭЛЬ Николай Маркович (1915-84), российский физикохимик, академик АН СССР (1966), Герой Социалистического Труда (1981). Труды по химической кинетике процессов окисления в газовой и жидкой фазах, старению и стабилизации полимерных материалов, кинетике опухолевых процессов, лучевых поражений. Ленинская премия (1958), Государственная премия СССР (1983).

ЭМУЛЬСИИ (от лат. *emulsus* – выдоенный), дисперсные системы, состоящие из мелких капель жидкости (дисперсной фазы), распределенных в другой жидкости (дисперсионной среде). Основные типы эмульсий: прямые, с каплями неполярной жидкости в полярной среде (напр., водоземulsionные краски), и обратные (напр., нефтяные эмульсии).

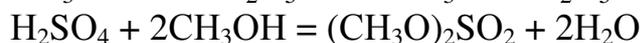
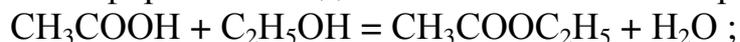
ЭНДОТЕРМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ (от эндо ... и греч. *therme* – тепло), химическая реакция, при которой реагирующая система поглощает тепло из окружающей среды, напр., разложение известняка на оксид кальция и углекислый газ.

ЭНТАЛЬПИЯ (от греч. *enthalpo* – нагреваю), однозначная функция H состояния термодинамической системы при независимых параметрах энтропии S и давлении p , связана с внутренней энергией U соотношением $H = U + pV$, где V – объем системы. При постоянном p изменение энтальпии равно количеству теплоты, подведенной к системе, поэтому энтальпию называют часто тепловой функцией или теплосодержанием. В состоянии термодинамического равновесия (при постоянных p и S) энтальпия системы минимальна.

ЭНТРОПИЯ (от греч. entropia – поворот, превращение) (обычно обозначается S), функция состояния термодинамической системы, изменение которой dS в равновесном процессе равно отношению количества теплоты dQ , сообщенного системе или отведенного от нее, к термодинамической температуре T системы. Неравновесные процессы в изолированной системе сопровождаются ростом энтропии, они приближают систему к состоянию равновесия, в котором S максимальна. Понятие «энтропия» введено в 1865 Р. Клаузиусом. Статистическая физика рассматривает энтропию как меру вероятности пребывания системы в данном состоянии (Больцмана принцип). Понятием энтропии широко пользуются в физике, химии, биологии и теории информации.

ЭТАНОЛ, то же, что этиловый спирт.

ЭТЕРИФИКАЦИЯ (от греч. aither – эфир и ...фикация), получение сложных эфиров взаимодействием кислот со спиртами, напр.:



Этерификация обратима: при гидролизе сложных эфиров образуются кислоты и спирты.

Я

ЯБЛОЧКОВ Павел Николаевич (1847 – 94), российский электротехник. Изобрел (патент 1876) дуговую лампу без регулятора – электрическую свечу «свеча Яблочкова», чем положил начало первой практически применимой системе электрического освещения. Работал над созданием электрических машин и химических источников тока.

ЯДРО АТОМНОЕ, положительно заряженная центральная часть атома, в которой практически сосредоточена вся масса атома. Состоит из протонов и нейтронов (нуклонов). Число протонов определяет электрический заряд атомного ядра и порядковый номер Z атома в Периодической системе элементов. Число нейтронов равно разности массового числа и числа протонов. Объем атомного ядра изменяется пропорционально числу нуклонов в ядре. В поперечнике тяжелые атомные ядра достигают 10^{-12} см. Плотность ядерного вещества порядка 10^{14} г/см³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химия, изучающая вещества и законы их превращений, охватывает огромную область человеческих знаний. В настоящем учебном пособии рассмотрены наиболее общие законы химии и химические процессы, приведены основные понятия химической идентификации, изложены основы биотехнологических процессов. Показано, что многие экологические проблемы обусловлены химическими процессами, вызванными деятельностью человека в различных сферах.

Хорошее пособие по химии должно, помимо теоретических разделов, содержать большой набор задач и описывать основные приемы их решения. Именно решение задач позволяет систематизировать теоретические знания, помогает усвоить и глубже понять сложные теоретические вопросы.

В данном учебном пособии приведено более 1000 задач и вопросов по химии. Авторы стремились подобрать задачи, охватывающие практически все теоретические вопросы программы курса общей химии, химической идентификации, основ биотехнологии и курса экологических проблем производств, которые представляют интерес для студентов различных специальностей.

Большое внимание обращено на задачи с решениями, так как студент, выполняющий самостоятельно практическое задание, встретив затруднения в приемах решения, должен найти помощь в виде таких задач с решениями.

Наличие расчетных задач в курсе химии обосновано также необходимостью привить будущим инженерам-технологам навыки количественного расчета и составления мотивированного мнения о возможности проведения тех или иных химических процессов на практике. Важной целью ввода расчетных задач в программу обучения является необходимость убедить студента с первых дней его профессиональной ориентации в том, что расчет условий всегда должен предшествовать попытке осуществления химических процессов.

Эта книга будет полезной не только для студентов химических специальностей, она также поможет каждому, кто готов углубить уровень своих знаний по химии.

Знания химии полезны в деятельности специалистов в любой отрасли техники, поскольку любой человек постоянно сталкивается с различными материалами и различными процессами, машинами, аппаратами и приборами, в которых широко используются достижения химии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная литература

1. **Глинка, Н.Л.** Общая химия. – М.: Интеграл-Пресс, 2002. – 728 с.
2. **Васильев, В.П.** Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа: учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. Дрофа, 2003. – 320 с.
3. **Коровин, Н.В.** Общая химия. – М.: Высшая школа, 2004. – 559 с.
4. **Неклюдов, А.Д.** Общая и неорганическая химия. Ч. 1. Общая химия: учеб. пособие / А.Д.Неклюдов, А.Н.Иванкин, Г.Л. Олиференко. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2005. – 384 с.
5. **Олиференко, Г.Л.** Общая и неорганическая химия. Ч. 2. Неорганическая химия: учеб. пособие / Г.Л. Олиференко, А.Д.Неклюдов, А.Н.Иванкин. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2005. – 368 с.
6. **Неклюдов, А.Д.** Экологические основы биотехнологических производств: учебное пособие для студентов заочного обучения спец. 260300/ Неклюдов А.Д., Иванкин А.Н. – М.: МГУЛ, 2002. – 404 с.
7. **Неклюдов, А.Д.** Экологические основы биотехнологии: Учебник. – 2-е изд. / Неклюдов А.Д., Иванкин А.Н. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2006. – 420 с.
8. **Неклюдов, А.Д.** Практический курс по общей химии, биотехнологии и экологическим основам производств: пособие для студентов спец. 260300 / А.Д. Неклюдов, А.Н.Иванкин, Г.Н.Федотов. – М.: МГУЛ, 2004. – 500 с.
9. **Жилин, Ю.Н.** Избранные главы общей химии с примерами решения задач: Учебное пособие для студентов дистанционной формы обучения всех технических спец. – М.: МГУЛ, 2004. – 124 с.

Дополнительная литература

10. **Олиференко, Г.Л.** Химия: учебное пособие для студентов заочного обучения специальностей 260100, 260200, 170400 / Г.Л. Олиференко, Г.Н.Федотов. – М.: МГУЛ, 2004. – 100 с.
11. **Олиференко, Г.Л.** Качественный анализ : учеб.-методич. пособие. – 2-е изд. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2006. – 24 с.
12. **Олиференко, Г.Л.** Аналитическая химия : учеб. пособие / под ред. проф. А.Д. Неклюдова. – 2-е изд. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2005. – 47 с.
13. **Жилин, Ю.Н.** Введение в химию (основные понятия, определения, законы). – М.: Издательство МГУЛ, 2003. – 30 с.
14. **Неклюдов, А.Д.** Экологические основы производств. Взаимосвязь экологии, химии и биотехнологии: учебное пособие для студентов спец. 260300. / Неклюдов А.Д., Иванкин А.Н. – М.: МГУЛ, 2003. – 368 с.
15. **Евдокимов, Ю.М.** Живая наука. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2006. – 208 с.
16. **Неклюдов, А.Д.** Экологические проблемы производств. Ч. I: учеб. пособие/ Неклюдов А.Д., Иванкин А.Н. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2007. – 360 с.
17. **Неклюдов, А.Д.** Экологические проблемы производств. Ч. 2. Переработка органических отходов: учеб. пособие/ Неклюдов А.Д., Иванкин А.Н. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2007. – 328 с.
18. **Варфоломеев, С.Д.** Биотехнология. Кинетические основы микробиологических процессов. – М.: Высшая школа, 1990. – 294 с.
19. **Березин, И.В.** Практический курс химической и ферментативной кинетики/И.В.Березин, А.А. Клесов. – М.: Высшая школа, 2000. – 309 с.

УЧЕБНЫЕ И УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОСОБИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К АУДИТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ И ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

20. **Евдокимов, Ю.М.** Этюды о творчестве ученых. – М.: МГУЛ, 2003. – 32 с.
21. **Жилин, Ю.Н.** Вопросы и задачи к контрольным работам по общей химии: учеб.-метод. пособие для студ. технич. спец. дистанционной формы обуч. – М.: МГУЛ, 2004. – 45с.
22. **Неклюдов, А.Д.** Химия: учеб. пособие для студентов спец. 260200. / А.Д. Неклюдов, А.Н. Иванкин – М.: МГУЛ, 2004 – 384 с.
23. **Иванкин, А.Н.** Общая и неорганическая химия. Практикум: Учебное пособие для студентов специальности 260200./А.Н. Иванкин, А.Д. Неклюдов– М.: МГУЛ, 2004 –156с.
24. **Жилин, Ю.М.** Общая химия. Контрольные работы: учеб.- методич. пособие. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2006. – 41 с.
25. **Жилин, Ю.М.** Краткий курс общей химии. Теория и расчеты. Учеб. Пособие для студентов дистанционной формы обучения спец. 240406 (260300), 250403 (260200). – М.: МГУЛ, 2006. –114 с.
26. **Неклюдов, А.Д.** Переработка органических отходов: монография./ Неклюдов А.Д., Иванкин А.Н. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2006. – 380 с.
27. **Олиференко, Г.Л.** Физико-химические методы анализа: учеб.пособие/ Г.Л. Олиференко, А.Д. Неклюдов, А.Н. Иванкин.–М.:ГОУ ВПО МГУЛ, 2007. – 232 с.

НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

28. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая.

ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ И ДРУГИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ

29. **Иванкин, А.Н.** ХИМИЯ. Классы веществ. Электронное учебное пособие на CD/ Иванкин А.Н., Неклюдов А.Д. – М.: ЦДО МГУЛ, 2005. – 12 с.
30. **Иванкин, А.Н.** ХИМИЯ. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ (ДЛЯ ЗАОЧНОГО И ДИСТАНЦИОННОГО ОБРАЗОВАНИЯ) Электрон. учеб. пособие на CD / Иванкин А.Н., Неклюдов А.Д. Жилин Ю.Н. – М.: ЦДО МГУЛ, 2005. –88 с.
31. http://www.turpion.rosugol.ru/main/pa_rcr.html – обзоры статей по химии
32. <http://www.chem.msu.su/> – основной химический портал, содержит пособия, программы, справочные величины периодические издания МГУ. Поддерживается Химфаком МГУ им. М.В. Ломоносова
33. **Неклюдов, А.Д.** Учебно-методический комплекс «Химия» Электронное учебное пособие на CD/ Иванкин А.Н., Неклюдов А.Д., Жилин Ю.Н., Мельников Ю.Н., Крылов В.М. – М.: ЦДО МГУЛ, 2005. – 850 с.//Отраслевой фонд алгоритмов и программ N 4233 от 12.01.05.
34. <http://www.yandex.ru> – основная поисковая система информации по химии и другим вопросам , поиск по ключевым словам.
35. <http://www.chemport.ru/?cid=34> – банк многостраничных электронных отечественных и зарубежных книг по химии выпуска 1970–2006 гг .
36. <http://www.fips.ru/> – патенты России.
37. <http://chemistry.narod.su/> – электронная таблица Д.И.Менделеева, справочные данные

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Формулы и названия распространенных кислот и кислотных остатков

| Название кислоты | Формула кислоты | Кислотный остаток |
|-------------------|---|--|
| Азотная | HNO_3 | NO_3^- – нитрат |
| Азотистая | HNO_2 | NO_2^- – нитрит |
| Ортоборная | H_3BO_3 | BO_3^- – ортоборат |
| Метаборная | HBO_2 | BO_2^- – метаборат |
| — | — | $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ – тетраборат |
| Бромоводородная | HBr | Br^- – бромид |
| Иодоводородная | HI | I^- – иодид |
| Метакремниевая | H_2SiO_3 | SiO_3^{2-} – метасиликат |
| Ортокремниевая | H_4SiO_4 | SiO_4^{4-} – ортосиликат |
| Марганцовая | HMnO_4 | MnO_4^- – перманганат |
| — | — | MnO_4^{2-} – манганат |
| Метамышьяковистая | HAsO_2 | AsO_2^- – метаарсенит |
| Ортомышьяковистая | H_3AsO_3 | AsO_3^{3-} – ортоарсенит |
| Мышьяковая | H_3AsO_4 | AsO_4^{3-} – арсенат |
| Серная | H_2SO_4 | SO_4^{2-} – сульфат |
| — | — | HSO_4^- – гидросульфат |
| Сернистая | $\text{H}_2\text{SO}_3 (\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ | SO_3^{2-} – сульфит |
| — | — | HSO_3^- – гидросульфит |
| Сероводородная | H_2S | S^{2-} – сульфид |
| — | — | HS^- – гидросульфид |
| Дисерная | $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ | $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ – дисульфат |
| Тетратионовая | $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ | $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ – тетраионат |
| Пероксодисерная | $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$ | $\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)^{2-}$ – пероксодисульфат |
| Тиосерная | $\text{H}_2(\text{SO}_3\text{S})$ | SO_3S^{2-} – тиосульфат |
| Угльная | H_2CO_3 | CO_3^{2-} – карбонат |
| — | — | HCO_3^- – гидрокарбонат |
| Метафосфорная | HPO_3 | PO_3^- – метафосфат |
| Ортофосфорная | H_3PO_4 | PO_4^{3-} – ортофосфат |
| — | — | HPO_4^{2-} – гидроортофосфат |
| — | — | H_2PO_4^- – дигидроортофосфат |
| Дифосфорная | $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ – дифосфат |
| Фосфоновая | $\text{H}_2(\text{PNO}_3)$ | PNO_3^{2-} – фосфонат |
| Фосфиновая | $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2)$ | PH_2O_2^- – фосфинат (гипофосфит) |
| Фтороводородная | HF | F^- – фторид |
| Хлорная | HClO_4 | ClO_4^- – перхлорат |
| Хлорноватая | HClO_3 | ClO_3^- – хлорат |
| Хлористая | HClO_2 | ClO_2^- – хлорит |
| Хлорноватистая | HClO | ClO^- – гипохлорит |
| Хлороводородная | HCl | Cl^- – хлорид |
| Хромовая | H_2CrO_4 | CrO_4^{2-} – хромат |
| Дихромовая | $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – дихромат |
| Циановодородная | HCN | CN^- – цианид |

Тривиальные названия неорганических веществ

| Название | Формула |
|------------------------|---|
| 1 | 2 |
| Аланат лития | Li[Al H ₄] |
| Алунд | огнеупорный и химически стойкий материал на основе Al ₂ O ₃ |
| Алюмоаммонийные квасцы | AlNH ₄ (SO ₄) ₂ ·12H ₂ O |
| Алюмогидрид лития | см. Аланат лития |
| Алюмокалиевые квасцы | KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O |
| Аммиачная вода | водный раствор NH ₃ |
| Ангидрон | Mg(ClO ₄) ₂ |
| Английская соль | MgSO ₄ ·7H ₂ O |
| Антихлор | Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O |
| Баритовая вода | насыщенный раствор Ba(OH) ₂ |
| Баритовые белила | BaSO ₄ |
| Белый графит | BN(гекс.) |
| Берлинская лазурь | KFe[Fe ^{II} (CN) ₆] |
| Бертоллетова соль | KClO ₃ |
| Болотный газ | CH ₄ |
| Боразол | B ₃ H ₆ N ₃ |
| Боразон | BN(куб.) |
| Бордосская жидкость | раствор CuSO ₄ в известковом молоке |
| Желтая кровяная соль | K ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O |
| Жженая магнезия | MgO |
| Жженный гипс | 2CaSO ₄ ·H ₂ O |
| Жидкое стекло | щелочной раствор силикатов натрия и калия |
| Жидкость Вакенродера | водный раствор H ₂ S _n O ₆ (n=3-6) |
| Зелень Веронезе | Cu ₃ (AsO ₄) ₂ ·4H ₂ O |
| Зелень Гинье | Cr ₂ O ₃ ·nH ₂ O |
| Золотая соль | Na[AuCl ₄]·2H ₂ O |
| Известковая вода | насыщенный водный раствор Ca(OH) ₂ |
| Известковая селитра | Ca(NO ₃) ₂ ·H ₂ O |
| Известковое молоко | суспензия Ca(OH) ₂ в известковой воде |
| Индийская селитра | KNO ₃ |
| Иодистый азот | I ₃ N·nNH ₃ |
| Калиевый хромпик | см. Хромпик |
| Калиевый щелок | KOH |
| Кальцинированная сода | Na ₂ CO ₃ |
| Каменная соль | NaCl |
| Карбид кальция | CaC ₂ |
| Карборунд | SiC |
| Каустик | NaOH |
| Каустическая сода | NaOH |
| Кислота Каро | H ₂ SO ₃ (O ₂) |
| Красная кровяная соль | K ₃ [Fe(CN) ₆] |
| Кремнезем | SiO ₂ |
| Купоросное масло | техническая концентрированная H ₂ SO ₄ |

| 1 | 2 |
|--|--|
| <p>Лабарракова вода</p> <p>Лутеохлориды</p> <p>Ляпис</p> <p>Магнезиальная смесь</p> <p>Магниевая селитра</p> <p>Медный купорос</p> <p>Мочевина</p> <p>Натронная известь</p> <p>Натронная селитра</p> <p>Нашатырный спирт</p> <p>Негашеная известь</p> <p>Неорганический бензол</p> <p>Нитропруссид натрия</p> <p>Норвежская селитра</p> <p>Олеум</p> <p>Оловянная соль</p> <p>Оловянное масло</p> <p>Пергидроль</p> <p>Питевая сода</p> <p>Плавиновая кислота</p> <p>Поваренная соль</p> <p>Поташ</p> <p>Празеохлорид</p> <p>Препаратная соль</p> <p>Преципитат</p> <p>Пурпуреохлорид</p> <p>Растворимое стекло</p> <p>Реактив Несслера</p> <p>Рудничный газ</p> <p>Свинцовый крон</p> <p>Свинцовый купорос</p> <p>Свинцовый сахар</p> <p>Серная печень</p> <p>Сернистый газ</p> <p>Серный цвет</p> <p>Сероводородная вода</p> <p>Силикагель</p> <p>Синильная кислота</p> <p>Смесь Эшка</p> <p>Соли Туттона</p> <p>Соль Джонсона</p> <p>Соль Жерара</p> <p>Соль Магнуса</p> <p>Соль Мора</p> <p>Соль Пейроне</p> | <p>водный раствор NaOH, насыщенный хлором (содержит NaClO и NaCl)</p> <p>$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$</p> <p>смесь AgNO_3 и KNO_3</p> <p>раствор MgCl_2 и NH_4Cl в аммиачной воде</p> <p>$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$</p> <p>$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$</p> <p>$\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{O}$</p> <p>смесь CaO или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH</p> <p>NaNO_3</p> <p>см. Аммиачная вода</p> <p>CaO</p> <p>см. Боразол</p> <p>$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$</p> <p>$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$</p> <p>раствор SO_3 в H_2SO_4</p> <p>$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p>$\text{SnCl}_4$ (жидк.)</p> <p>30%-ный водный раствор H_2O_2</p> <p>NaHCO_3</p> <p>концентрированный водный раствор HF</p> <p>см. Каменная соль</p> <p>K_2CO_3</p> <p>транс - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$</p> <p>$\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$</p> <p>$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p>$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$</p> <p>смесь K_2SiO_3 или Na_2SiO_3 и SiO_2</p> <p>щелочной водный раствор $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$</p> <p>CH_4</p> <p>PbCrO_4</p> <p>PbSO_4</p> <p>$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$</p> <p>$\text{Na}_2\text{S}_n$, K_2S_n</p> <p>SO_2</p> <p>порошкообразная S_8 (ромб.)</p> <p>насыщенный водный раствор H_2S</p> <p>$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 6$)</p> <p>водный раствор HCN</p> <p>смесь MgO и Na_2CO_3</p> <p>$\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$</p> <p>($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cs}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Tl}, ; \text{M}^{\text{II}} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{V}, \text{Zn}$)</p> <p>$\text{K}[\text{I}(\text{I})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$</p> <p>транс - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$</p> <p>$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$</p> <p>$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$</p> <p>цис - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$</p> |

| 1 | 2 |
|--|---|
| <p>Соль Фишера Соль Цейзе Соль Шлиппе Соляная кислота Строительный гипс Сулема Суперфосфат Сусальное золото Сухой лед Тенарова синь Термит Тиомочевина Титановые белила Турнбулева синь Угарный газ Феррицианид Ферроцианид Хлорид второго основания Рейзе Хлорид золота Хлорид первого основания Рейзе Хлорная вода Хлорная известь Хромовая смесь Хромовый купорос Хромокалиевые квасцы Хромпик Царская водка Цементит Цинковые белила Циркониевые белила Чилийская селитра Шениты Ювелирная бура</p> | <p>$K_3[Co(NO_2)_6]$ $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] \cdot H_2O$ $Na_3[SbS_4] \cdot 9H_2O$ водный раствор HCl см. Жженный гипс $HgCl_2$ смесь $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ и $CaSO_4$ тонкие листики Au, пластинки SnS_2 $CO_2(тв.)$ $(Co^{II}Al_2)O_4$ смесь порошкообразных Al и $(Fe^{II}Fe^{III})O_4$ $CS(NH_2)_2$ TiO_2 продукт взаимодействия Fe^{2+} с $[Fe(CN)_6]^{3-}$ CO см. Красная кровяная соль см. Желтая кровяная соль транс - $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ водный раствор хлора (содержит HClO и HCl) смесь гипохлорита, хлорида и гидроксида кальция смесь концентрированной кислоты и дихромата калия $CrSO_4 \cdot 7H_2O$ $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ $K_2Cr_2O_7$, реже $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ смесь 1 объема концентрированной HNO_3 и 3 объемов соляной кислоты Fe_3C ZnO ZrO_2 см. натронная селитра см. Соли Туттона $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$</p> |

Таблица 3

Растворимость некоторых безводных солей, г/100 г воды

| Соль | Температура, °С | | | | | | | | | | |
|---|-----------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| NaNO ₃ | 73,0 | 80,5 | 88,0 | 96,1 | 104,9 | 111,1 | 123,6 | 135,8 | 148,1 | 161,1 | 184,5 |
| NaCl | 35,8 | 35,9 | 36,0 | – | 36,8 | 37,0 | 37,2 | 37,9 | 38,2 | 38,8 | 39,6 |
| NaHCO ₃ | 6,9 | 8,2 | 8,6 | 11,2 | 12,6 | 14,5 | 16,4 | – | – | – | – |
| KNO ₃ | 13,1 | 20,8 | 31,8 | 46,2 | 64,2 | 86,1 | 110,2 | 137,7 | 168,5 | 204,0 | 244,5 |
| KCl | 28,5 | 31,3 | 34,2 | 37,4 | 40,6 | 43,1 | 45,6 | 48,4 | 51,2 | 53,7 | 56,3 |
| K ₂ SO ₄ | 7,4 | 9,3 | 11,1 | 13,1 | 15,1 | 16,3 | 18,3 | 20,0 | 21,4 | 22,9 | 24,1 |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | 4,7 | 8,1 | 12,3 | 18,3 | 26,0 | 35,0 | 44,0 | 56,8 | 69,8 | 82,5 | 102,0 |
| NH ₄ Cl | 29,8 | 33,3 | 37,2 | 41,5 | 45,7 | 50,4 | 55,4 | 60,4 | 65,5 | 71,2 | 77,5 |
| Pb(NO ₃) ₂ | 36,4 | 44,6 | 52,3 | 60,8 | 69,5 | 78,6 | 88,0 | 97,6 | 107,2 | – | 127,2 |

Таблица 4

Растворимость солей и оснований в воде (Р – растворимое вещество, М – малорастворимое, Н – практически нерастворимое; Х и черта означают, что вещество не существует или разлагается)

| Анион | К а т и о н | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|
| | H ⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | Ba ²⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | Cr ³⁺ | Fe ²⁺ | Fe ³⁺ | Ni ²⁺ | Co ²⁺ | Mn ²⁺ | Zn ²⁺ | Ag ⁺ | Hg ²⁺ |
| OH ⁻ | | Р | Р | Р | Р | М | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Х | Х |
| Cl ⁻ | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Н | Н |
| Be ⁻ | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Н | Н |
| J ⁻ | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Х | Р | Р | Р | Р | Н | Н |
| S ²⁻ | Р | Р | Р | Р | – | – | – | – | – | Н | – | Н | Н | Н | Н | Н | Н |
| SO ₃ ²⁻ | Р | Р | Р | Р | Н | Н | Н | Х | Х | Н | Х | Н | Н | Н | Н | Н | Х |
| SO ₄ ²⁻ | Р | Р | Р | Р | Н | М | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | М | М |
| PO ₄ ³⁻ | Р | Р | Р | Р | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н |
| CO ₃ ²⁻ | Р | Р | Р | Р | Н | Н | Н | Х | Х | Н | Х | Н | Н | Н | Н | Н | Н |
| SiO ₃ ²⁻ | Н | Р | Р | Х | Р | Н | – | – | – | – | – | – | – | – | – | Х | Х |
| NO ₃ ⁻ | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р |
| CH ₃ COO ⁻ | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | М | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | М |

Таблица 5

Относительные плотности d_4^{20} и массовые доли растворов

| Вещество (безводное) | Процентное содержание при плотности | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 | 22 |
| NH ₄ NO ₃ | 1,015 | 1,028 | 1,031 | 1,040 | 1,048 | 1,057 | 1,065 | 1,074 | 1,083 | 1,092 |
| NH ₄ Cl | 1,011 | 1,017 | 1,023 | 1,029 | 1,034 | 1,040 | 1,046 | 1,051 | 1,057 | 1,062 |
| KNO ₃ | 1,023 | 1,036 | 1,050 | 1,063 | 1,076 | 1,090 | 1,104 | 1,118 | 1,133 | 1,147 |
| KCl | 1,024 | 1,037 | 1,050 | 1,063 | 1,077 | 1,090 | 1,104 | 1,119 | 1,134 | 1,148 |
| CaCl ₂ | 1,032 | 1,049 | 1,066 | 1,084 | 1,102 | 1,120 | 1,139 | 1,158 | 1,178 | 1,197 |
| NaNO ₃ | 1,025 | 1,039 | 1,053 | 1,064 | 1,082 | 1,097 | 1,119 | 1,127 | 1,143 | 1,159 |
| Na ₂ SO ₄ | 1,016 | 1,024 | 1,032 | 1,040 | 1,048 | 1,056 | 1,064 | 1,072 | 1,081 | 1,089 |
| NaCH ₃ COO | 1,019 | 1,029 | 1,039 | 1,050 | 1,060 | 1,070 | 1,081 | 1,091 | 1,102 | 1,113 |
| NaCl | 1,029 | 1,044 | 1,058 | 1,073 | 1,089 | 1,104 | 1,119 | 1,135 | 1,151 | 1,168 |

Таблица 6

Плотности растворов серной, азотной и уксусной кислот при 20 °С (г/мл)

| Массовая доля, % | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | CH ₃ COOH | Массовая доля, % | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | CH ₃ COOH |
|---------------------|--------------------------------|------------------|----------------------|---------------------|--------------------------------|------------------|----------------------|
| 0 | 0,998 | 0,998 | 0,998 | 43 | 1,329 | 1,266 | 1,052 |
| 1 | 1,005 | 1,004 | 1,000 | 46 | 1,357 | 1,285 | 1,054 |
| 2 | 1,012 | 1,009 | 1,001 | 49 | 1,385 | 1,304 | 1,057 |
| 3 | 1,018 | 1,015 | 1,003 | 52 | 1,415 | 1,322 | 1,059 |
| 4 | 1,025 | 1,020 | 1,004 | 55 | 1,445 | 1,339 | 1,061 |
| 5 | 1,032 | 1,026 | 1,006 | 58 | 1,477 | 1,356 | 1,063 |
| 6 | 1,038 | 1,031 | 1,007 | 61 | 1,509 | 1,372 | 1,065 |
| 7 | 1,045 | 1,037 | 1,008 | 64 | 1,542 | 1,387 | 1,066 |
| 8 | 1,052 | 1,043 | 1,010 | 67 | 1,576 | 1,400 | 1,068 |
| 9 | 1,059 | 1,049 | 1,011 | 70 | 1,611 | 1,413 | 1,069 |
| 10 | 1,066 | 1,054 | 1,013 | 73 | 1,646 | 1,426 | 1,069 |
| 11 | 1,087 | 1,072 | 1,017 | 76 | 1,681 | 1,438 | 1,070 |
| 16 | 1,109 | 1,090 | 1,021 | 79 | 1,716 | 1,449 | 1,070 |
| 19 | 1,132 | 1,109 | 1,025 | 82 | 1,749 | 1,459 | 1,070 |
| 22 | 1,155 | 1,128 | 1,029 | 85 | 1,779 | 1,469 | 1,069 |
| 25 | 1,178 | 1,147 | 1,033 | 88 | 1,802 | 1,477 | 1,068 |
| 28 | 1,202 | 1,167 | 1,036 | 91 | 1,819 | 1,485 | 1,065 |
| 31 | 1,227 | 1,187 | 1,040 | 94 | 1,8312 | 1,491 | 1,082 |
| 34 | 1,252 | 1,207 | 1,043 | 97 | 1,8363 | 1,497 | 1,057 |
| 37 | 1,277 | 1,227 | 1,046 | 100 | 1,8305 | 1,513 | 1,050 |
| 40 | 1,303 | 1,246 | 1,049 | | | | |

Таблица 7

Плотности водных растворов щелочей при 15 °С

| Плотность, г/мл | Концентрация, % | | Плотность, г/мл | Концентрация, % | |
|--------------------|-----------------|-------|--------------------|-----------------|-------|
| | КОН | NaOH | | КОН | NaOH |
| 1,007 | 0,9 | 0,61 | 1,252 | 27,0 | 22,64 |
| 1,014 | 1,7 | 1,20 | 1,263 | 28,0 | 23,67 |
| 1,022 | 2,6 | 2,00 | 1,274 | 28,9 | 24,81 |
| 1,029 | 3,5 | 2,71 | 1,285 | 29,8 | 25,80 |
| 1,037 | 4,5 | 3,35 | 1,297 | 30,7 | 26,83 |
| 1,045 | 5,6 | 4,00 | 1,308 | 31,8 | 27,80 |
| 1,052 | 6,4 | 4,64 | 1,320 | 32,7 | 28,83 |
| 1,060 | 7,4 | 5,29 | 1,332 | 33,7 | 29,93 |
| 1,067 | 8,2 | 5,87 | 1,345 | 34,9 | 31,22 |
| 1,075 | 9,2 | 6,55 | 1,357 | 35,9 | 32,47 |
| 1,083 | 10,1 | 7,31 | 1,370 | 36,9 | 33,69 |
| 1,091 | 10,9 | 8,00 | 1,383 | 37,8 | 34,96 |
| 1,100 | 12,0 | 8,68 | 1,397 | 38,9 | 36,25 |
| 1,108 | 12,9 | 9,42 | 1,410 | 39,9 | 37,47 |
| 1,118 | 13,8 | 10,06 | 1,424 | 40,9 | 38,80 |
| 1,125 | 14,8 | 10,97 | 1,438 | 42,1 | 39,99 |
| 1,134 | 15,7 | 11,84 | 1,453 | 43,4 | 41,41 |
| 1,142 | 16,5 | 12,04 | 1,468 | 44,0 | 42,83 |
| 1,152 | 17,6 | 13,55 | 1,483 | 45,8 | 44,88 |
| 1,162 | 18,6 | 14,37 | 1,498 | 47,1 | 46,15 |
| 1,171 | 19,5 | 15,13 | 1,514 | 48,3 | 47,60 |
| 1,180 | 20,5 | 15,91 | 1,530 | 49,4 | 49,02 |
| 1,190 | 21,4 | 16,77 | 1,546 | 50,6 | – |
| 1,200 | 22,4 | 17,67 | 1,563 | 51,9 | – |
| 1,210 | 23,3 | 18,58 | 1,580 | 53,2 | – |
| 1,220 | 24,2 | 19,58 | 1,597 | 54,5 | – |
| 1,231 | 25,1 | 20,59 | 1,615 | 55,9 | – |
| 1,241 | 26,1 | 21,42 | 1,634 | 57,5 | – |

Термодинамические характеристики
некоторых веществ

| Вещество | ΔH^0_{298} , кДж/моль | ΔG^0_{298} , кДж/моль | S^0_{298} , Дж/моль • град |
|---|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Ag (к) | 0 | 0 | 42,6 |
| Ag ⁺ (р) | 105,6 | 77,2 | 72,7 |
| AgBr (к) | -100,3 | -97,3 | 107,3 |
| AgCl (к) | -127,2 | -109,9 | 96,2 |
| AgI (к) | -61,9 | -66,4 | 115,5 |
| Ag(NH ₃) ₂ ⁺ (р) | - | -17,6 | 246,3 |
| AgNO ₃ (к) | -124,6 | -33,6 | 141,0 |
| Ag ₂ O (к) | -31,2 | -11,3 | 121,0 |
| Ag ₂ S (к) | -32,8 | -40,8 | 144,0 |
| Al (к) | 0 | 0 | 28,4 |
| Al ³⁺ (р) | -530,0 | -490,5 | -301 |
| AlCl ₃ (к) | -704,6 | -629,0 | 109,4 |
| Al(OH) ₃ (к) | -1315 | -1157 | 70,1 |
| Al(OH) ₄ ⁻ (р) | -1507,5 | -1307,5 | 89,7 |
| Al ₂ O ₃ (к) | -1676,8 | -1583,3 | 50,95 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ (к) | -3444,1 | -3102,9 | 239,4 |
| Ba (к) | 0 | 0 | 67 |
| Ba ²⁺ (р) | -578,0 | -561,1 | 9,6 |
| BaCO ₃ (к) | -1217,1 | -1137,2 | 113,0 |
| BaCl ₂ (к) | -859,1 | -811,4 | 123,8 |
| Ba(NO ₃) ₂ (к) | -992,7 | -797,3 | 213,9 |
| BaO (к) | -553,9 | -526,4 | 70,5 |
| Ba(OH) ₂ (к) | -945,4 | -855,4 | 100,5 |
| BaSO ₄ (к) | -1474,2 | -1363,2 | 132,3 |
| Br ₂ (г) | -30,9 | 3,1 | 245,5 |
| Br ₂ (ж) | 0 | 0 | 152,2 |
| HBr (г) | -36,1 | -53,4 | 198,7 |
| C (алмаз,к) | 1,021 | 2,834 | 2,37 |
| C (графит,к) | 0 | 0 | 5,740 |
| CH ₄ (г) | -74,86 | -50,85 | 186,44 |
| CO (г) | -110,6 | -137,2 | 197,7 |
| COCl ₂ (г) | -220,3 | -266,9 | 283,9 |
| CO ₂ (г) | -393,8 | -394,6 | 213,8 |
| CO ₃ ²⁻ (р) | -676,3 | -528,1 | -54,9 |
| H ₂ CO ₃ (р) | -699,5 | -619,2 | 187,4 |
| Ca (к) | 0 | 0 | 4145 |
| Ca ²⁺ (р) | -542,96 | -553,0 | -55,2 |
| CaCO ₃ кальцит | -1207,7 | -1129,6 | 91,6 |
| CaCl ₂ (к) | -796,3 | -748,9 | 101,7 |
| CaHPO ₄ (к) | -1815,6 | -1682,4 | 111,5 |
| CaO (к) | -635 | -603,6 | 39,7 |
| Ca(OH) ₂ (к) | -986,8 | -899,2 | 83,4 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|----------|---------|--------|
| CaSO ₄ •2H ₂ O (гипс,к) | -2023,98 | -1798,7 | 194,3 |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ (к,β) | -4123,6 | -3887,4 | 236,1 |
| Cl ⁻ (р) | -167,2 | -131,4 | 56,6 |
| Cl ₂ (г) | 0 | 0 | 222,9 |
| ClO ⁻ (р) | -110,1 | -36,6 | 33 |
| ClO ₂ ⁻ (р) | -69,0 | 14,6 | 100,4 |
| ClO ₃ ⁻ (р) | -98,3 | -2,6 | 163,2 |
| ClO ₄ ⁻ (р) | -131,4 | -10,8 | 180,7 |
| Cl ₂ O ₇ (г) | 286,6 | 399,1 | - |
| HCl (г) | -92,4 | -94,5 | 186,9 |
| HCl (р) | -166,9 | -131,2 | 56,5 |
| HClO (р) | -124,3 | -79,6 | 129 |
| HClO ₄ (ж) | -34,5 | 84,0 | 188,4 |
| Co (к) | 0 | 0 | 30,1 |
| Co ²⁺ (р) | -59,4 | -53,6 | -110,5 |
| Co ³⁺ (р) | -94,2 | -129,7 | -285,0 |
| CoCO ₃ (к) | -722,6 | -651,0 | - |
| CoCl ₂ (к) | -310,2 | -267,5 | 109,7 |
| Co(NO ₃) ₂ (к) | -421,8 | -243,3 | 192 |
| CoO (к) | -239,7 | -215,2 | 52,8 |
| Co(OH) ₂ (к) | -541,0 | -456,1 | 82,0 |
| Co(OH) ₃ (к) | -726,0 | -596,8 | 100 |
| CoSO ₄ (к) | -889,5 | -783,7 | 117,5 |
| Cr (к) | 0 | 0 | 23,6 |
| Cr ³⁺ (р) | -236,1 | -223,2 | -215,6 |
| CrO ₃ (к) | -590,8 | -513,8 | 72,3 |
| CrO ₄ ²⁻ (р) | -882,2 | -729,9 | 54 |
| Cr(OH) ₃ (к) | -995 | -846,8 | 95,4 |
| Cr ₂ O ₃ (к) | -1141,3 | -1059,7 | 81,2 |
| Cr ₂ O ₇ ²⁻ (р) | -1491,9 | -1305,4 | 270,5 |
| Cr ₂ (SO ₄) ₃ (к) | -3308 | -2986 | 287,9 |
| Cu ²⁺ (р) | 66,0 | 65 | -92,8 |
| CuCO ₃ (к) | -595,4 | -518,3 | 88 |
| CuCl ₂ (к) | -215,7 | -171,5 | 108,2 |
| Cu(NO ₃) ₂ (к) | -305,3 | -117 | 192 |
| CuO (к) | -162,1 | -129,5 | 42,73 |
| Cu(OH) ₂ (к) | -144,6 | -359,6 | 84 |
| (CuOH) ₂ CO ₃ (к) | -1051 | -900,9 | 211,6 |
| CuS (к) | -53,2 | -53,6 | 66,5 |
| CuSO ₄ (к) | -771,4 | -662,2 | 109,3 |
| CuSO ₄ •5H ₂ O (к) | -2280,8 | -1881 | 200,6 |
| Fe (к) | 0 | 0 | 27,2 |
| Fe ²⁺ (р) | -87,2 | -78,96 | -110,9 |
| Fe ³⁺ (р) | -46,4 | -4,6 | -309,2 |
| FeCO ₃ (к) | -738,6 | -665,5 | 95,5 |
| FeCl ₂ (к) | -341,98 | -302,6 | 118,1 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---------|---------|---------|
| FeCl ₃ (κ) | -399,7 | -334,2 | 142,4 |
| FeO (κ) | -265,0 | -244,5 | 60,8 |
| Fe(OH) ₂ (κ) | -562,1 | -480,1 | 88 |
| Fe(OH) ₃ (κ) | -827,2 | -700,1 | 105 |
| FeS (κ) | -100,5 | -100,8 | 60,3 |
| FeSO ₄ (κ) | -929,5 | -825,5 | 121,0 |
| FeSO ₄ •7H ₂ O (κ) | -3017,8 | -2513,3 | 409,5 |
| Fe ₂ O ₃ (κ) | -822,7 | -740,8 | 87,5 |
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ (κ) | -2582,0 | -2254,6 | 283,0 |
| H ⁺ (p) | 0 | 0 | 0 |
| H ₂ (r) | 0 | 0 | 130,7 |
| K ⁺ (p) | -251,2 | -282,3 | 102,5 |
| KBr (κ) | -392,5 | -378,8 | 95,85 |
| KCN (κ) | -112,5 | -103,9 | -137,03 |
| K ₂ CO ₃ (κ) | -1146,1 | -1059,8 | 156,32 |
| KCl (κ) | -439,5 | -408,0 | 82,56 |
| KJ (κ) | -327,6 | -324,1 | 110,79 |
| KMnO ₄ (κ) | -813,4 | -713,8 | 171,71 |
| KNO ₂ (κ) | -370,3 | -218,6 | 117 |
| KNO ₃ (κ) | -493,2 | -393,1 | 132,93 |
| KOH (κ) | -425,8 | -380,2 | 79,32 |
| KOH (p) | -477,3 | -440,5 | 91,6 |
| K ₂ CrO ₄ (p) | -1382,8 | -1286,0 | 193,3 |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ (κ) | -2033,0 | -1866 | 291,2 |
| K ₂ SO ₄ (κ) | -1433,7 | -1316,4 | 175,7 |
| K ₄ Fe(CN) ₆ (κ) | -1423,8 | -1097,5 | 598 |
| K ₃ Fe(CH) ₆ (κ) | -171,2 | -51,9 | 420,1 |
| MgCO ₃ (κ) | -1113,3 | -1029,3 | 65,7 |
| MgCl ₂ (κ) | -641,1 | -591,6 | 89,8 |
| Mg(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (κ) | -2612,3 | -2072,4 | 453,1 |
| MgO (κ) | -601,8 | -569,6 | 26,9 |
| Mg(OH) ₂ (κ) | -924,7 | -833,7 | 63,14 |
| MgSO ₄ (κ) | -1301,4 | -1158,7 | 91,6 |
| MgSO ₄ •7H ₂ O (κ) | -3384 | -2868 | - |
| Mn (κ) | 0 | 0 | 32,0 |
| MnCO ₃ (κ) | -881,7 | -811,4 | 109,5 |
| MnCl ₂ (κ) | -481,2 | -440,4 | 116,2 |
| MnCl ₂ •4H ₂ O (κ) | -1687 | -1426 | 316,5 |
| MnO (κ) | -385,1 | -363,3 | 61,5 |
| MnO ₂ (κ) | -521,5 | -466,7 | 53,1 |
| Mn(OH) ₂ (κ) | -700 | -618,7 | 94,9 |
| MnSO ₄ (κ) | -1066,7 | -959,0 | 112,5 |
| MnO ₄ ⁻ (p) | -520,07 | -449,3 | 190,2 |
| N ₂ (r) | 0 | 0 | 199,9 |
| NH ₃ (r) | -46,19 | -16,7 | 192,6 |
| NH ₄ ⁺ (p) | -132,4 | -79,5 | 114,4 |
| (NH ₄) ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄ (κ) | -5946,9 | -4938,5 | 686,2 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|----------|----------|--------|
| NH ₄ Cl (κ) | -314,4 | -204,3 | 95,9 |
| NH ₄ NO ₂ (p) | -237,4 | -116,8 | 253,7 |
| NH ₄ NO ₃ (κ) | -365,4 | -183,9 | 151,1 |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ (κ) | -1181,1 | -901,9 | 220 |
| NO ₃ ⁻ (p) | -207,5 | -111,7 | 147,3 |
| HNO ₂ (p) | -119,2 | -55,6 | 152,7 |
| HNO ₃ (ж) | -171,3 | -80,9 | 155,7 |
| Na ⁺ (p) | -239,9 | -262,13 | 58,91 |
| NaAlO ₂ (κ) | -1132,2 | -1066,27 | 70,4 |
| NaCl (κ) | -411,1 | -384,0 | 72,12 |
| NaHCO ₃ (κ) | -947,7 | -851,9 | 102 |
| NaNO ₂ (κ) | -359 | -295 | 106 |
| NaNO ₃ (κ) | -466,7 | -365,9 | 116 |
| NaOH (κ) | -425,6 | -389,7 | 64,4 |
| NaOH (p) | -470 | -419,2 | 48,1 |
| Na ₂ CO ₃ (κ) | -1137,5 | -1047,5 | 136,4 |
| Na ₂ CrO ₄ (κ) | -1333 | -1232 | 174,5 |
| Na ₂ S (κ) | -370,3 | -354,8 | 77,4 |
| Na ₂ SO ₄ (κ) | -1384,6 | -1266,8 | 149,5 |
| Na ₂ SO ₄ •10H ₂ O | -4324,6 | -3640 | 585,7 |
| Na ₃ PO ₄ (κ) | -1935,5 | -1819 | 224,7 |
| Ni ²⁺ (p) | - | -45,6 | -126,0 |
| NiCl ₂ (κ) | -304,2 | -258,0 | 98,07 |
| NiCl ₂ •4H ₂ O | - | -1246,8 | - |
| NiO (κ) | -239,7 | -211,6 | 37,9 |
| Ni(OH) ₂ (κ) | -543,5 | -458,4 | 79,9 |
| NiS (κ) | -79 | -76,9 | 52,92 |
| NiSO ₄ (κ) | -873,5 | -763,8 | 103,9 |
| NiSO ₄ •7H ₂ O (κ) | -2974,4 | -2463,3 | 378,9 |
| O ₂ (г) | 0 | 0 | 205,0 |
| O ₃ (г) | -142,3 | -162,7 | 238,8 |
| OH ⁻ (p) | -230,2 | -157,4 | -10,8 |
| H ₂ O (г) | -241,98 | -228,8 | 188,9 |
| H ₂ O (ж) | -286,0 | -237,4 | 70,0 |
| H ₂ O ₂ (ж) | -187,9 | -120,5 | 109,6 |
| H ₂ O ₂ (p) | -191,4 | -133,8 | 142,4 |
| P (κ, бел.) | 0 | 0 | 41,1 |
| PCl ₃ (г) | -287,02 | -260,5 | 311,7 |
| PCl ₅ (г) | -374,89 | -305,4 | 364,5 |
| PH ₃ (г) | 5,44 | 13,39 | 210,1 |
| HPO ₄ ²⁻ (p) | -1298,7 | -1094,1 | -36,8 |
| H ₂ PO ₄ ⁻ (p) | -1302,25 | -1135,1 | 90,37 |
| H ₃ PO ₄ (p) | -1288,3 | -1142,6 | -158,1 |
| PbCO ₃ (κ) | -700,0 | -626,29 | 131,0 |
| PbCl ₂ (κ) | -360,9 | -315,62 | 136,0 |
| Pb(NO ₃) ₂ (κ) | -451,7 | -258,9 | 217,9 |
| PbO (κ) | -219,4 | -186,2 | 66,2 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|---------|---------|---------|
| PbO ₂ (к) | -276,75 | -218,45 | 71,97 |
| Pb(OH) ₂ (к) | -512,9 | -451,55 | - |
| PbS (к) | -100,4 | -98,8 | 91,2 |
| PbSO ₄ (к) | -912 | -814,3 | 148,67 |
| S (к, ромб) | 0 | 0 | 31,9 |
| S ²⁻ (р) | - | 92,5 | -14,5 |
| SO ₂ (г) | -297,2 | -300,41 | 248,2 |
| SO ₃ (г) | -376,2 | -370 | 256,4 |
| H ₂ S (г) | -20,9 | 33 | 193,2 |
| H ₂ S (р) | - | -27,9 | 108,8 |
| H ₂ SO ₄ (ж) | -814 | -690,7 | 57,0 |
| SiO ₂ (кварц, к) | -911,6 | -857,2 | 41,9 |
| H ₂ SiO ₃ (к) | -1189,1 | -1019,1 | - |
| Sn (к, белое) | 0 | 0 | 51,6 |
| Sn ²⁺ (р) | -10,5 | -27,3 | -22,7 |
| Sn ⁴⁺ (р) | -2,43 | -2,4 | -226,1 |
| SnCl ₄ (ж) | -529,2 | -458,1 | 259 |
| SnO (к) | -286,2 | -258,1 | 56 |
| SnO ₂ (к) | -581,2 | -520,2 | 52 |
| SnS ₂ (к) | -82,5 | -74,1 | 87,5 |
| Zn (к) | 0 | 0 | 41,66 |
| Zn ²⁺ (р) | -153,74 | -147,26 | -110,67 |
| ZnCO ₃ (к) | -818,59 | -737,3 | 82,5 |
| ZnCl ₂ (к) | -415,33 | -369,6 | 111,54 |
| Zn(NO ₃) ₂ (к) | -484,04 | - | - |
| ZnO (к) | -350,8 | -320,88 | 43,67 |
| Zn(OH) ₂ (к, ромб) | - | -554,79 | 76,15 |
| Zn(OH) ₄ ²⁻ (р) | - | -905,4 | - |
| ZnSO ₄ •6H ₂ O (к) | -2780,8 | -2325,5 | 363,8 |

Таблица 9

Степень гидролиза 0,1 М растворов некоторых солей при 25 °С

| Соль | Степень гидролиза, % | Соль | Степень гидролиза, % |
|---|----------------------|---|----------------------|
| NH ₄ Cl | 0,007 | NaH ₂ PO ₄ | 0,0004 |
| CH ₃ COONH ₄ | 0,5 | Na ₂ CO ₃ | 4 |
| (NH ₄) ₂ S | 99 | NaHCO ₃ | 0,005 |
| NH ₄ HS | 7,0 | Na ₂ S | 99 |
| Na ₂ B ₄ O ₇ | 0,5 | NaHS | 0,10 |
| Na ₂ SO ₃ | 0,13 | NaClO | 0,18 |
| NaHSO ₃ | 0,0002 | KCN | 1,2 |
| CH ₃ COONa | 0,007 | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 3,5 |
| Na ₃ PO ₄ | 34 | Al(CH ₃ COO) ₃ | 40 |
| Na ₂ HPO ₄ | 0,13 | Fe(CH ₃ COO) ₃ | 32,0 |

Степень диссоциации кислот, оснований и солей
при 18 – 25 °С*

| Наименование электролита и его формула | | Степень диссоциации, % | |
|--|--|------------------------|--------------------|
| | | В 1 н. растворах | В 0,1 н. растворах |
| КИСЛОТЫ | | | |
| Азотная | HNO ₃ | 82 | 92 |
| Соляная | HCl | 78 | 91 |
| Бромоводородная | HBr | - | 90 |
| Йодоводородная | HI | - | 90 |
| Серная | H ₂ SO ₄ | 51 | 58 |
| Щавелевая | H ₂ C ₂ O ₄ | - | 31 |
| Фосфорная | H ₃ PO ₄ | - | 26 |
| Сернистая | H ₂ SO ₃ | - | 20 |
| Фтороводородная | HF | - | 15 |
| Уксусная | CH ₃ COOH | 0,4 | 1,3 |
| Угльная | H ₂ CO ₃ | - | 0,17 |
| Сероводородная | H ₂ S | - | 0,07 |
| Борная | H ₃ BO ₃ | - | 0,01 |
| Синильная | HCN | - | 0,007 |
| ОСНОВАНИЯ | | | |
| Гидроксид калия | KOH | 77 | 89 |
| Гидроксид натрия | NaOH | 73 | 84 |
| Раствор аммиака | N H ₃ ·H ₂ O | 0,4 | 1,3 |
| СОЛИ | | | |
| Типа Me ⁺ A ⁻ (например: KCl; NaNO ₃) | | - | 86 |
| Типа Me ⁺ A ²⁻ и Me ²⁺ A ²⁻ (например: K ₂ CO ₃ ; Ca(NO ₃) ₂) | | - | 73 |
| Типа Me ₃ A и Me ³⁺ A ₃ ⁻ (например: K ₃ PO ₄ ; AlCl ₃) | | - | 65 |
| Типа Me ²⁺ A ²⁻ (например: CuSO ₄ ; ZnSO ₄ ; MgSO ₄) | | - | 40 |

* Для сильных электролитов приведены кажущиеся степени диссоциации.

Таблица 11

Константы диссоциации слабых кислот
и оснований в водных растворах

| Наименование | | Степень диссоциации | $K_{\text{дис.}}$ |
|--------------------|----------------------------------|---------------------|-----------------------|
| Кислоты | | | |
| Азотистая | HNO_2 | | $4,6 \cdot 10^{-4}$ |
| Борная (орто) | H_3BO_3 | 1 | $7,3 \cdot 10^{-10}$ |
| | | 2 | $1,8 \cdot 10^{-13}$ |
| | | 3 | $1,6 \cdot 10^{-14}$ |
| Борная (тетра) | $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ | 1 | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| | | 2 | $1 \cdot 10^{-9}$ |
| Водорода пероксид | H_2O_2 | | $2,4 \cdot 10^{-12}$ |
| Кремниевая (мета) | H_2SiO_3 | 1 | $2 \cdot 10^{-10}$ |
| | | 2 | $1 \cdot 10^{-12}$ |
| Сернистая | H_2SO_3 | 1 | $1,3 \cdot 10^{-2}$ |
| | | 2 | $5 \cdot 10^{-6}$ |
| Сероводородная | H_2S | 1 | $9,1 \cdot 10^{-8}$ |
| | | 2 | $1,1 \cdot 10^{-14}$ |
| Угльная | H_2CO_3 | 1 | $4,31 \cdot 10^{-7}$ |
| | | 2 | $5,61 \cdot 10^{-11}$ |
| Фосфорная (орто) | H_3PO_4 | 1 | $7,52 \cdot 10^{-3}$ |
| | | 2 | $6,23 \cdot 10^{-8}$ |
| | | 3 | $2,2 \cdot 10^{-13}$ |
| Хромовая | H_2CrO_4 | 1 | $1,8 \cdot 10^{-10}$ |
| | | 2 | $3,20 \cdot 10^{-7}$ |
| Цианистоводородная | HCN | | $4,79 \cdot 10^{-10}$ |
| Муравьиная | HCOOH | | $1,67 \cdot 10^{-4}$ |
| Уксусная | CH_3COOH | | $1,76 \cdot 10^{-5}$ |
| Щавелевая | $(\text{COOH})_2$ | 1 | $5,90 \cdot 10^{-2}$ |
| | | 2 | $6,40 \cdot 10^{-5}$ |
| Основания | | | |
| Гидроксид аммония | $\text{NH}_3 \dots \text{НОН}$ | | $1,79 \cdot 10^{-5}$ |

Таблица 12

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых систем

| Элемент | Окисленная форма | Количество электронов | Восстановленная форма | φ^0 , В |
|---------|---|-----------------------|---|-----------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Al | Al^{3+} | 3 | Al | -1,67 |
| Ag | Ag^+ | 1 | Ag | +0,80 |
| As | $\text{As} + 3\text{H}^+$ | 3 | AsH_3 | -0,54 |
| | $\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$ | 3 | $\text{AsH}_3 + 3\text{OH}^-$ | -1,37 |
| | $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$ | 2 | $\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0,559 |
| | $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 2 | $\text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$ | -0,71 |
| | $\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ | 3 | $\text{As} + 4\text{OH}^-$ | -0,68 |
| Au | Au^{3+} | 3 | Au | +1,42 |
| Ba | Ba^{2+} | 2 | Ba | -2,90 |
| Be | Be^{2+} | 2 | Be | -1,85 |
| Br | Br_2 | 2 | 2Br^- | +1,065 |
| | $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}$ | 6 | $\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | +1,44 |
| | $\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | 6 | $\text{Br}^- + 6\text{OH}^-$ | +0,60 |
| C | $2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$ | 2 | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | -0,49 |
| Ca | Ca^{2+} | 2 | Ca | -2,87 |
| Cl | Cl_2 | 2 | 2Cl^- | +1,358 |
| | $2\text{HClO} + 2\text{H}^+$ | 2 | $\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1,63 |
| | $2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+$ | 10 | $\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ | +1,47 |
| | $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$ | 6 | $\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | +1,45 |
| | $\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | 6 | $\text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$ | +0,62 |
| Co | Co^{3+} | 1 | Co^{2+} | +1,84 |
| | Co^{2+} | 2 | Co | -0,277 |
| | Co^{2+} | 3 | Co | +0,33 |
| | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | 1 | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | +0,1 |
| Cr | Cr^{3+} | 1 | Cr^{2+} | -0,41 |
| | Cr^{3+} | 3 | Cr | -0,71 |
| | Cr^{2+} | 2 | Cr | -0,86 |
| | $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 3 | $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$ | -0,12 |
| | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$ | 6 | $2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | +1,36 |
| Cu | Cu^{2+} | 1 | Cu^+ | +0,167 |
| | Cu^{2+} | 2 | Cu^+ | +0,345 |
| F | F_2 | 2 | 2F^- | +2,85 |
| | $\text{F}_2 + \text{H}^+$ | 2 | 2HF | +3,03 |
| Fe | Fe^{3+} | 1 | Fe^{2+} | +0,771 |
| | Fe^{3+} | 3 | Fe | -0,036 |
| | Fe^{2+} | 2 | Fe | -0,440 |
| | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ | 1 | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | +0,36 |
| | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | 1 | $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ | -0,56 |
| H | 2H^+ | 2 | H_2 | +0,009 |
| | H_2 | 2 | 2H | -2,25 |
| | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$ | 2 | $2\text{H}_2\text{O}$ | +1,77 |

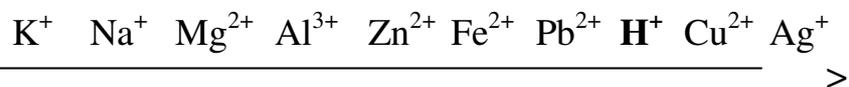
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----|---|----|--|---------|
| Hg | 2Hg^{2+} | 2 | Hg_2^{2+} | +0,910 |
| | Hg^{2+} | 2 | Hg | +0,854 |
| J | J_2 | 2 | 2J^- | +0,5345 |
| | $2\text{JO}_3^- + 12\text{H}^+$ | 10 | $\text{J}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ | +1,196 |
| | $\text{JO}_3^- + 6\text{H}^+$ | 6 | $\text{J}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | +1,08 |
| K | K^+ | 1 | K | -2,922 |
| Li | Li^+ | 1 | Li | -3,02 |
| Mg | Mg^{2+} | 2 | Mg | -2,34 |
| Mn | Mn^{4+} | 2 | Mn | +1,87 |
| | Mn^{2+} | 2 | Mn | -1,05 |
| | $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$ | 2 | $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1,28 |
| | $\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 2 | $\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ | +0,58 |
| | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$ | 5 | $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | +1,52 |
| | $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$ | 3 | $\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ | +0,57 |
| | MnO_4^- | 1 | MnO_4^{2-} | +0,54 |
| Na | $\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+$ | 2 | $\text{BiO}^- + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1,08 |
| N | $2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+$ | 6 | $\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ | +1,45 |
| | $\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+$ | 6 | $\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0,86 |
| | $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$ | 1 | $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | +0,81 |
| | $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$ | 3 | $\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0,96 |
| | $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+$ | 8 | $\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ | +0,87 |
| | $\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O}$ | 8 | $\text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$ | -0,12 |
| O | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+$ | 4 | $2\text{H}_2\text{O}$ | +1,23 |
| | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 4 | 2OH^- | +0,401 |
| | $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$ | 2 | $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | +0,94 |
| Pb | Pb^{2+} | 2 | Pb | +0,126 |
| | Pb^{4+} | 2 | Pb^{2+} | +1,69 |
| | $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$ | 2 | $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1,456 |
| S | S | 2 | S^{2-} | +0,508 |
| | $\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ | 6 | $\text{S}^{2-} + 6\text{OH}^-$ | -0,61 |
| | $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ | 2 | $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | +0,20 |
| | $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$ | 6 | $\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ | +0,37 |
| | $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ | 2 | $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | +0,15 |
| Si | $\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+$ | 4 | $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$ | -0,86 |
| Sn | Sn^{4+} | 2 | Sn^{2+} | +0,15 |
| | Sn^{2+} | 2 | Sn | -0,136 |
| | Sn^{4+} | 4 | Sn | +0,01 |
| V | $\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+$ | 1 | $\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ | +0,314 |
| Zn | Zn^{2+} | 2 | Zn | -0,762 |
| | $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 2 | $\text{Zn} + 4\text{OH}^-$ | -1,22 |

Электрохимический ряд напряжений металлов

| Электродный процесс | φ° , В | Электродный процесс | φ° , В |
|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| $Li^+ + e = Li$ | -3,045 | $Cd^{2+} + 2e = Cd$ | -0,403 |
| $Rb^+ + e = Rb$ | -2,925 | $Co^{2+} + 2e = Co$ | -0,277 |
| $K^+ + e = K$ | -2,924 | $Ni^{2+} + 2e = Ni$ | -0,250 |
| $Cs^+ + e = Cs$ | -2,923 | $Sn^{2+} + 2e = Sn$ | -0,136 |
| $Ba^{2+} + 2e = Ba$ | -2,906 | $Pb^{2+} + 2e = Pb$ | -0,127 |
| $Ca^{2+} + 2e = Ca$ | -2,866 | $Fe^{3+} + 3e = Fe$ | -0,037 |
| $Na^+ + e = Na$ | -2,714 | $2H^+ + 2e = H_2$ | 0,000 |
| $Mg^{2+} + 2e = Mg$ | -2,370 | $Sb^{3+} + 3e = Sb$ | +0,200 |
| $Al^{3+} + 3e = Al$ | -1,662 | $Bi^{3+} + 3e = Bi$ | +0,215 |
| $Ti^{2+} + 2e = Ti$ | -1,603 | $Cu^{2+} + 2e = Cu$ | +0,337 |
| $Zr^{4+} + 4e = Zr$ | -1,580 | $Cu^+ + e = Cu$ | +0,521 |
| $Mn^{2+} + 2e = Mn$ | -1,180 | $Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$ | +0,790 |
| $V^{2+} + 2e = V$ | -1,180 | $Ag^+ + e = Ag$ | +0,799 |
| $Cr^{2+} + 2e = Cr$ | -0,913 | $Hg^{2+} + 2e = Hg$ | +0,854 |
| $Zn^{2+} + 2e = Zn$ | -0,763 | $Pt^{2+} + 2e = Pt$ | +1,190 |
| $Cr^{3+} + 3e = Cr$ | -0,744 | $Au^{3+} + 3e = Au$ | +1,498 |
| $Fe^{2+} + 2e = Fe$ | -0,440 | $Au^+ + e = Au$ | +1,691 |

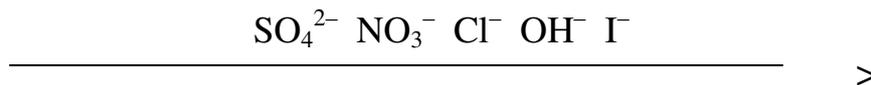
Относительная легкость разряда ионов в водных растворах

Катионы:



увеличение легкости разряда

Анионы:



увеличение легкости разряда

Константы нестойкости (K) некоторых комплексных ионов

| Комплек- сный ион | Формула расчета | K | Комплек- сный ион | Формула расчета | K |
|-----------------------------------|---|--------------------|----------------------------------|---|--------------------|
| $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ | $\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}$ | $9 \cdot 10^{-8}$ | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ | $\frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}]^3}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}$ | $1 \cdot 10^{-44}$ |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | $\frac{[\text{Co}^{2+}](\text{NH}_3)_2}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$ | $8 \cdot 10^{-8}$ | $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ | $\frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}]}{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ | $\frac{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}$ | $8 \cdot 10^{-6}$ | $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ | $\frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{CN}]^4}{[\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}]}$ | $4 \cdot 10^{-41}$ |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3-}$ | $\frac{[\text{Co}^{3+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}$ | $6 \cdot 10^{-36}$ | $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ | $\frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{SCN}]^4}{[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}]}$ | $1 \cdot 10^{-22}$ |
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | $\frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$ | $5 \cdot 10^{-14}$ | $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ | $\frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}]^4}{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}$ | $3 \cdot 10^{-16}$ |
| $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ | $\frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}$ | $2 \cdot 10^{-9}$ | $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ | $\frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{CN}]^4}{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]}$ | $2 \cdot 10^{-17}$ |
| $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | $\frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$ | $4 \cdot 10^{-10}$ | $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ | $\frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}]^4}{[\text{CdCl}_4^{2-}]}$ | $9 \cdot 10^{-3}$ |
| $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ | $\frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}$ | $1 \cdot 10^{-21}$ | $[\text{CdJ}_4]^{2-}$ | $\frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{J}]^4}{[\text{CdJ}_4^{2-}]}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ |
| $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ | $\frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2+}]}$ | $1 \cdot 10^{-17}$ | $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ | $\frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{Br}]^4}{[\text{HgBr}_4^{2-}]}$ | $2 \cdot 10^{-22}$ |
| $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ | $\frac{[\text{Co}^{2+}][\text{CN}]^4}{[\text{Co}(\text{CN})_4^{2-}]}$ | $8 \cdot 10^{-20}$ | $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ | $\frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}]^4}{[\text{HgCl}_4^{2-}]}$ | $6 \cdot 10^{-17}$ |
| $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ | $\frac{[\text{Cu}^+][\text{CN}]^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]}$ | $5 \cdot 10^{-28}$ | $[\text{HgJ}_4]$ | $\frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{J}]^4}{[\text{HgJ}_4^{2-}]}$ | $5 \cdot 10^{-31}$ |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | $\frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$ | $1 \cdot 10^{-37}$ | | | |

Таблица 15

Произведения растворимости некоторых малорастворимых электролитов при 25 °С

| Электролит | ПР | Электролит | ПР |
|---|----------------------|---------------------|----------------------|
| AgBr | $6 \cdot 10^{-13}$ | Cu(OH) ₂ | $2,2 \cdot 10^{-20}$ |
| AgCl | $1,8 \cdot 10^{-10}$ | CuS | $6 \cdot 10^{-36}$ |
| Ag ₂ CrO ₄ | $4 \cdot 10^{-12}$ | Fe(OH) ₂ | $1 \cdot 10^{-15}$ |
| AgI | $1,1 \cdot 10^{-16}$ | Fe(OH) ₃ | $3,8 \cdot 10^{-38}$ |
| Ag ₂ S | $6 \cdot 10^{-50}$ | FeS | $5 \cdot 10^{-18}$ |
| Ag ₃ PO ₄ | $1,8 \cdot 10^{-18}$ | HgS | $1,6 \cdot 10^{-52}$ |
| BaCO ₃ | $4,0 \cdot 10^{-10}$ | MnS | $2,5 \cdot 10^{-10}$ |
| BaCrO ₄ | $1,6 \cdot 10^{-10}$ | PbBr ₂ | $9,1 \cdot 10^{-6}$ |
| BaSO ₄ | $1,1 \cdot 10^{-10}$ | PbCl ₂ | $1,6 \cdot 10^{-5}$ |
| CaCO ₃ | $5 \cdot 10^{-9}$ | PbCrO ₄ | $1,8 \cdot 10^{-14}$ |
| CaC ₂ O ₄ | $2 \cdot 10^{-9}$ | PbS | $2,5 \cdot 10^{-27}$ |
| CaF ₂ | $4 \cdot 10^{-11}$ | PbI ₂ | $8,0 \cdot 10^{-9}$ |
| CaSO ₄ | $6,1 \cdot 10^{-5}$ | PbSO ₄ | $1,6 \cdot 10^{-8}$ |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | $2,0 \cdot 10^{-29}$ | SrSO ₄ | $3,2 \cdot 10^{-7}$ |
| Cd(OH) ₂ | $2 \cdot 10^{-14}$ | Zn(OH) ₂ | $1,2 \cdot 10^{-17}$ |
| CdS | $7,9 \cdot 10^{-27}$ | ZnS | $1,6 \cdot 10^{-24}$ |

Оглавление

| | |
|---|----------|
| Введение | 3 |
| РАЗДЕЛ 1. ОБЩАЯ ХИМИЯ | 6 |
| Глава 1. ОСНОВНЫЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ | 6 |
| § 1.1. Основные понятия и законы химии | 6 |
| § 1.2. Решение типовых задач | 22 |
| § 1.3. Контрольные задачи | 33 |
| Глава 2. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ | 36 |
| § 2.1. Классификация химических веществ | 36 |
| § 2.2. Решение типовых задач | 48 |
| § 2.3. Контрольные задачи | 52 |
| Глава 3. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА | 55 |
| § 3.1. Основные сведения о строении атома | 55 |
| § 3.2. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева | 60 |
| § 3.3. Свойства атомов | 62 |
| § 3.4. Решение типовых задач | 65 |
| § 3.5. Контрольные задачи | 67 |
| Глава 4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ | 71 |
| § 4.1. Общие представления об образовании химической связи | 71 |
| § 4.2. Решение типовых задач | 79 |
| § 4.3. Контрольные задачи | 81 |
| Глава 5. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ | 83 |
| § 5.1. Термохимические расчеты | 83 |
| § 5.2. Направление протекания химических процессов | 87 |
| § 5.3. Решение типовых задач | 90 |
| § 5.4. Контрольные задачи | 93 |
| Глава 6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ | 98 |
| § 6.1. Скорость химических реакций | 98 |
| § 6.2. Химическое равновесие | 107 |
| § 6.3. Решение типовых задач | 109 |
| § 6.4. Контрольные задачи | 111 |
| Глава 7. РАСТВОРЫ | 114 |
| § 7.1. Способы выражения состава растворов | 114 |
| § 7.2. Свойства растворов | 117 |
| § 7.3. Решение типовых задач | 119 |
| § 7.4. Контрольные задачи | 122 |
| Глава 8. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ | 125 |
| § 8.1. Константа и степень диссоциации слабого электролита | 125 |
| § 8.2. Вода как слабый электролит | 128 |
| § 8.3. Произведение растворимости | 130 |
| § 8.4. Обменные реакции в растворах электролитов | 132 |
| § 8.5. Гидролиз солей | 133 |
| § 8.6. Решение типовых задач | 136 |
| § 8.7. Контрольные задачи | 142 |
| Глава 9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ | 149 |
| § 9.1. Окислительно-восстановительные реакции | 149 |
| § 9.2. Химические источники электрической энергии | 153 |

| | |
|--|-----|
| § 9.3. Электролиз | 159 |
| § 9.4. Электрохимическая коррозия металлов | 162 |
| § 9.5. Решение типовых задач | 166 |
| § 9.6. Контрольные задачи | 174 |
| Глава 10. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ И МЕТОДЫ ЕЕ УСТРАНЕНИЯ | 178 |
| § 10.1. Решение типовых задач | 179 |
| § 10.2. Контрольные задачи | 180 |
| Глава 11. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ | 182 |
| § 11.1. Решение типовых задач по качественному анализу | 182 |
| § 11.2. Вопросы и задачи по качественному анализу | 185 |
| § 11.3. Решение типовых задач по гравиметрическому анализу | 191 |
| § 11.4. Вопросы и задачи по гравиметрическому анализу | 194 |
| § 11.5. Решение типовых задач по титриметрическому анализу | 198 |
| § 11.6. Вопросы и задачи по титриметрическому анализу | 207 |
| РАЗДЕЛ 2. ОСНОВЫ БИОТЕХНОЛОГИИ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВ | 212 |
| Глава 12. ТЕХНОЛОГИИ ЖИВЫХ СИСТЕМ. БИОТЕХНОЛОГИЯ. | 212 |
| § 12.1. Микроорганизмы как эффективные преобразователи веществ в окружающей среде | 212 |
| § 12.2. Химические основы жизни | 224 |
| § 12.3. Ферменты и их значение для биотехнологии | 261 |
| § 12.4. Решение типовых задач | 267 |
| § 12.5. Контрольные задачи | 269 |
| Глава 13. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВ | 272 |
| § 13.1. Загрязнение воздушного бассейна | 272 |
| § 13.2. Загрязнение водного бассейна | 275 |
| § 13.3. Решение типовых задач | 280 |
| § 13.4. Контрольные задачи | 282 |
| Словарь терминов..... | 285 |
| Заключение..... | 377 |
| Библиографический список | 378 |
| Приложение | 380 |
| Оглавление | 399 |

Учебное издание

Иванкин Андрей Николаевич
Олиференко Галина Львовна
Прошина ольга Петровна
Жилин Юрий Николаевич

ХИМИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ.
Задачи и решения

Редактор И.И. Кожемяко

Компьютерный набор и верстка Г.Л. Олиференко, А.Н. Иванкина

По тематическому плану внутривузовских изданий учебной литературы на 2016 год, поз. доп

Подписано в печать 26.02.2016. Формат 60x90 1/16. Бумага 80 г/м²
Гарнитура "Таймс". Ризография. Усл. печ. л. 25.
Тираж 1100 экз. Заказ N

Издательство Московского государственного университета леса.141005,
Мытищи –5, Московская обл., 1-я Институтская, 1, МГУЛ.
e-mail: izdat@mgul. ac.ru